THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Guy DANIEL
LICENCIE ES-SCIENCES
INGENIEUR E.N.S.C.R.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse

ETUDE DE LA DIMERISATION DES DERIVES ACRYLIQUES EN PRESENCE DE PHOSPHINES

Soutenue le 22 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE . . . . . Président
F. COUSSEMANT . . } *Examinateurs*
M. HELLIN . . . . . . }

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Guy DANIEL

LICENCIE ES-SCIENCES
INGENIEUR E.N.S.C.R.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse

ETUDE DE LA DIMERISATION DES DERIVES ACRYLIQUES EN PRESENCE DE PHOSPHINES

Soutenue le 22 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE . . . . . Président
F. COUSSEMANT . . } *Examinateurs*
M. HELLIN . . . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LAFFITTE qui a accepté de cautionner ce travail auprès de l'Université.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur COUSSEMANT qui a bien voulu participer à la commission d'examen et me faire part de ses remarques pour la rédaction de ce manuscrit.

Messieurs HELLIN et VIDAL trouveront ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils et les avis précieux qu'ils m'ont donnés au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier Messieurs ROUSSEL et BOULET qui m'ont fait bénéficier de leur compétence en résonance magnétique nucléaire et en spectrométrie de masse.

Je remercie également les ingénieurs, les techniciens et les autres membres du personnel des différents services, ainsi que mes camarades de thèse pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont apportés.

J'exprime enfin ma reconnaissance à l'Institut Français du Pétrole qui m'a accordé une bourse d'études et mis à ma disposition les moyens nécessaires à la préparation de cette thèse.

S O M M A I R E

	Pages
1 - INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE	1
2 - METHODES EXPERIMENTALES	7
2-1. Préparation des phosphines	7
2-2. Appareillage et mode opératoire	8
2-21. Etude descriptive	8
2-22. Etude cinétique	8
2-3. Dosages	9
3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	11
3-1. Etude descriptive de la réaction	11
3-11. Produits formés	11
a - Dimérisation de l'acrylonitrile	11
b - Dimérisation des acrylates de méthyle et d'éthyle	12
c - Codimérisations	12
3-12. Identification des produits formés	13
a - Mode d'identification	13
b - application aux différents produits	14

Pages

3-2. Etude de l'influence des conditions opératoires sur la nature de la réaction 19

3-21. Essais exploratifs 21

a - En présence d'alcool butylique tertiaire 22

b - En présence de triphénylméthane 22

c - En présence d'hydroquinone 22

3-22. Comparaison des propriétés des phosphines 25

a - A 30 °C et en présence d'alcool butylique tertiaire 25

b - A 90 °C et en présence d'hydroquinone 27

3-3. Etude cinétique 28

3-31. Etude sommaire des composantes de la réaction de dimérisation 28

3-32. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport au monomère 29

3-33. Influence de la concentration en alcool t-butylique 30

3-34. Influence de la concentration en phosphine 31

3-35. Influence de la température. Détermination de l'énergie d'activation 32

3-4. Etude d'effets isotopiques 32

3-41. Dimérisation de l'acrylonitrile 34

3-42. Dimérisation de l'acrylate de méthyle 35

4 - DISCUSSION DES RESULTATS - SCHEMAS REACTIONNELS DES REACTIONS DES DERIVES ACRYLIQUES EN PRESENCE DE PHOSPHINES 39

4-1. Schémas de formation des produits secondaires 39

4-11. Aminopropionitriles 39

4-12. Succinonitrile 40

Pages

4-2. Schéma réactionnel de la réaction de dimérisation 42

4-21. Etude des différents facteurs responsables de l'orientation de la dimérisation 42

4-22. Schéma réactionnel de l'interconversion zwitterion-ylure 44

4-23. Détermination de l'étape lente de la dimérisation 45

4-24. Schéma réactionnel de la dimérisation 47

4-3. Conclusion 50

5 - PARTIE EXPERIMENTALE 53

5-1. Dimérisation des dérivés acryliques 53

5-11. Isolement des produits de réaction 53

a - Dimérisation de l'acrylonitrile 53

b - Dimérisation des acrylates 54

c - Codimérisations 54

5-12. Synthèse des composés de référence 54

a - Dicyano-1,4 Butène-1 cis et trans 54

b - Dicyano-1,4 tétra (cyano-2 éthyl)-1, 1, 4, 4 butène-2 trans 55

c - Aminopropionitriles, aminopropioesters 55

5-2. Préparation des phosphines 56

5-21. Synthèse des amino aryl phosphines 56

a - Appareillage 56

b - Mode opératoire 56

5-22. Synthèse des amino alcoyl phosphines 58

5-23. Synthèse des alcoxy phosphines, amino alcoxy phosphines, alcoyl phosphines 59

Pages

5-3. Purification des produits 59

5-31. Dérivés acryliques 59

5-32. Alcools t-amylique et t-butylique 60

5-33. Solvant (para dioxanne -1,4) 60

5-4. Analyses chromatographiques 60

5-41. Etude analytique 60

5-42. Dosages 60

1 - INTRODUCTION et BIBLIOGRAPHIE

Depuis la réalisation du procédé d'obtention de l'acrylonitrile par ammonoxydation du propylène, l'importance de ce monomère n'a fait que croître : on l'a recherché essentiellement en vue de sa polymérisation, mais aussi plus récemment en vue de la fabrication du nylon 6-6 par l'intermédiaire de l'adiponitrile qui peut être considéré comme son dimère hydrogéné.

Diverses méthodes de dimérisation de l'acrylonitrile ont été envisagées (1) mais les plus importantes, sur le plan industriel, sont de nature électrochimique.

L'hydrodimérisation électrochimique peut être réalisée indirectement grâce à un amalgame de sodium - étude effectuée par KNUNYANTS vers 1954 (2) - ou par électrolyse directe. Seule la seconde méthode a été appliquée industriellement à la préparation de l'adiponitrile : il s'agit du procédé MONSANTO qui a vu le jour grâce aux travaux de BAIZER ; cependant, plusieurs améliorations portant sur la première méthode ont permis d'obtenir des rendements comparables dans les deux cas.

La dimérisation photochimique et la dimérisation thermique représentent un autre procédé d'obtention de l'adiponitrile par l'intermédiaire du dicyanocyclobutane (3). Ce dimère cyclique est obtenu avec un rendement élevé lorsque la conversion est faible, et il peut être hydrogéné quantitativement en dimère linéaire.

Il existe également plusieurs procédés chimiques susceptibles de produire l'adiponitrile ; en général ces méthodes sont actuellement moins sélectives.

La méthode du couplage oxydant permet, à partir du propionitrile d'obtenir un mélange d'adiponitrile, de diméthylsuccinonitrile et d'α-méthyl glutaronitrile avec un rendement global de 60 à 70 % (4).

La dimérisation de l'acrylonitrile sous atmosphère d'hydrogène par les métaux du groupe VIII, et principalement le ruthénium, conduit à des rendements élevés en dimères linéaires : dicyano - 1,4 butènes - 1 cis et trans 1 et adiponitrile mais entraîne l'hydrogénation d'une quantité non négligeable de monomère (5,5 bis).

Des recherches, développées comme les précédentes par la société RHONE-POULENC, sur les complexes du cobalt, fer et chrome carbonyle avec

l'acrylonitrile ont permis la formation d'adiponitrile, mais la réaction n'est pas catalytique (6). Il en est de même pour la transformation de l'acrylonitrile par le chlorure de cobalt et le manganèse (7).

Parmi les autres agents d'activation possibles de la dimérisation de l'acrylonitrile, on trouve certains composés basiques et, en particulier, les phosphines. D'après la littérature presque exclusivement constituée de brevets, les phosphines conduisent aux dicyano - 1,4 butènes - 1 cis et trans, au méthylène glutaronitrile ainsi qu'à des produits de réactions secondaires ; les rendements sont variables selon les conditions opératoires mais en général le dimère ramifié prédomine. Indésirable pour la fabrication du nylon 6-6, ce dimère n'est pas néanmoins dénué d'intérêt ; il permet d'obtenir potentiellement une grande variété de produits commerciaux par polymérisation ou par copolymérisation avec l'acrylonitrile, le butadiène ou le styrène ou encore par transformation chimique (8). Cependant, à l'origine de ce travail et d'ailleurs de presque tous les travaux que nous allons examiner succintement se trouve l'intention de détecter et de contrôler les facteurs permettant d'orienter la réaction de dimérisation des dérivés acryliques en présence de phosphines vers le dimère linéaire.

Dès 1901, PECHMANN (9) obtenait le dimère ramifié de l'acide acrylique par la dimérisation, suivie d'hydrolyse, de l'acrylate de méthyle par des alcoolates alcalins.

D'autres agents basiques sont également susceptibles d'activer l'acrylonitrile ; ainsi les sels d'ammonium, en particulier l'hydroxyde de triméthyl benzyl ammonium, dimérisent ce monomère acrylique (10) mais avec un rendement faible. Les bases les plus intéressantes sont sans aucun doute les composés trivalents du phosphore qui, du fait de la facilité avec laquelle ils disposent de leur doublet libre manifestent dans ce domaine une activité remarquable. Les premiers travaux effectués à partir de ces composés datent de 1955 et sont relatifs à la polymérisation des oléfines activées par des groupes nitrile et esters (11). HORNER note que la triéthyl phosphine polymérise brutalement l'acrylonitrile alors que la réaction n'a pas lieu avec la triphényl phosphine. Depuis, de nombreuses publications ont porté sur la polymérisation anionique des composés vinyliques portant des groupements accepteurs d'électrons. C'est au cours des recherches sur la polymérisation stéréorégulière de tels composés par les bases de LEWIS que TAKASHIMA et PRICE (12) réussissent, en 1962, à limiter la réaction de polymérisation par adjonction d'alcool au milieu réactionnel. Les auteurs identifient un composé cristallin "hexamère" d'acrylonitrile (composé 20, planche I) qui est obtenu non par polymérisation directe mais par cyanoethylation d'un dimère linéaire hypothétique - le dicyano - 1,4 butène - 2 - intermédiaire résultant d'un couplage β - β du monomère.

Du fait de l'importance pratique du dimère linéaire entrevu par TAKASHIMA les études précédentes ont été reprises dans des laboratoires industriels. Dès 1963 apparaissent de nombreux brevets se rapportant à la dimérisation de l'acrylonitrile et de l'acrylate d'éthyle en présence de phosphines (13 à 22). En fait, les produits formés sont essentiellement les di-

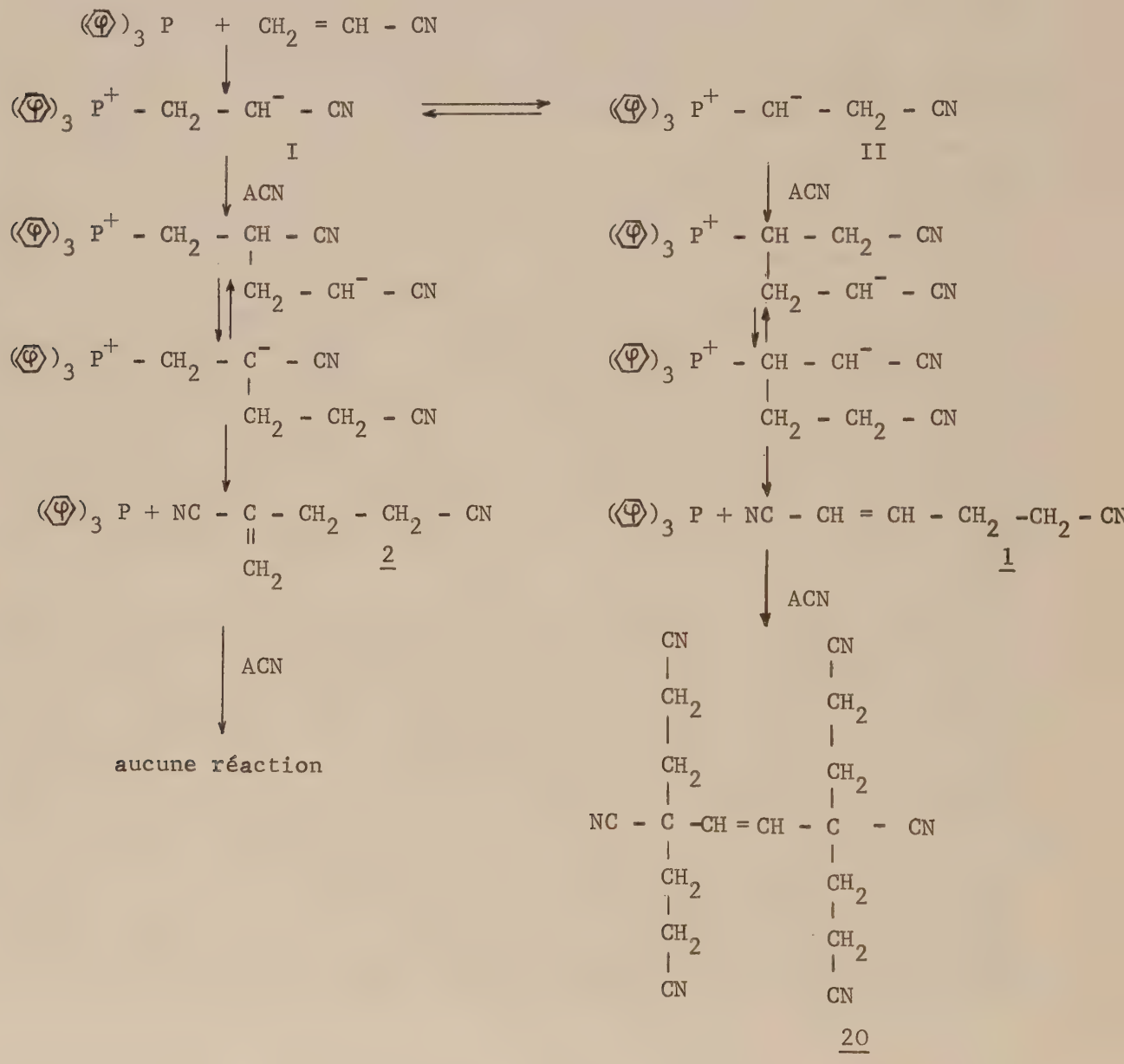
mères ramifiés - résultant d'un couplage α - β du monomère -, quelques produits secondaires provenant de l'alcoolyse de l'acrylonitrile par les alcools primaires, ou encore les trimères d'acrylates formés en l'absence d'alcools et enfin de faibles quantités de dimères linéaires dicyano-1,4 butènes -1 cis et trans. La composition du milieu réactionnel varie d'un brevet à l'autre tant en ce qui concerne la nature du catalyseur que la présence ou l'absence d'échangeurs de protons. En général, la réaction est effectuée en présence de ces composés mais il semble qu'ils ne soient pas indispensables pour obtenir les dimères des acrylates. D'autres brevets revendiquent l'emploi de stabilisants comme l'hydroquinone en remplacement de l'alcool ; les catalyseurs cités sont des phosphines soit hydrocarbonées soit aminées.

L'ensemble de ces brevets présente un intérêt limité sur le plan fondamental et il faut attendre la publication de BAIZER et ANDERSON (23), en 1965, pour obtenir quelques renseignements intéressants tant sur le plan de l'identification des produits de réaction que sur le plan du schéma réactionnel. Lors de la transformation de l'acrylonitrile par la tris (n-butyl) phosphine, les auteurs identifient le méthylène glutaronitrile ainsi que le trimère ramifié et notent l'existence d'oligomères supérieurs. Lorsque le catalyseur est la triphényl phosphine, les produits de réaction de l'acrylonitrile sont plus nombreux : il se forme en outre les dicyano-1,4 butènes-1 cis et trans ainsi que l'hexamère déjà cité (12) ; par contre l'acrylate d'éthyle donne uniquement le méthylène glutarate d'éthyle. BAIZER suit l'évolution de la réaction au cours du temps bien que celle-ci soit très lente : la conversion n'est seulement que de 9 % au bout de 195 heures. En début de réaction, les deux dimères ramifié et linéaire coexistent et leurs concentrations sont équivalentes, puis la quantité de dimère linéaire décroit alors qu'il apparaît de l'"hexamère" dans le milieu réactionnel. Se référant aux travaux de LICHTENBERGER (24) et au fait qu'il n'a pu mettre en évidence le dicyano -1,4 butène-2, BAIZER affirme que l'"hexamère" résulte de la cyanoéthylation des dicyano-1,4 butènes-1. Par contre, il apparaît que le dimère ramifié ne donne aucune réaction consécutive. Tenant compte des résultats obtenus par TAKASHIMA, BAIZER propose un schéma réactionnel que nous examinerons en détail plus loin.

Depuis cette publication et jusqu'au commencement de ce travail, seuls quelques brevets et une publication ont paru. Les revendications des brevets sont peu originales (25) si ce n'est pour la préparation du dimère ramifié en continu (26) et pour l'obtention de dimère linéaire en faibles quantités (27), ceci lorsqu'on opère en présence de triphényl phosphine dans des conditions strictes (temps de contact des réactifs très courts - température élevée) ou en présence d'amino phosphines dans des conditions plus douces. En 1967, MÜLLER et WITTENBERG (10) publient leurs travaux sur la dimérisation de l'acrylonitrile par des phosphines variées, la réaction étant menée en présence d'eau comme échangeur de protons et à une température de 70 °C. Les auteurs désiraient relier l'"activité" des phosphines à leur basicité calculée selon la méthode de HENDERSON et STREULI (28) ; il est apparu que la sélectivité et l'"efficacité" du catalyseur varient bien plus avec la structure stéréochimique des substituants du phosphore qu'avec la basicité des phosphines

et le classement espéré n'a pu être réalisé. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les phosphines aliphatiques et aromatiques, la tris (diméthylamino) phosphine donnant seulement des traces de dimères dans les conditions utilisées. Les auteurs reprennent le schéma réactionnel proposé par BAIZER sans y apporter de modifications notables.

D'après cet auteur, l'addition de la triphényl phosphine sur l'acrylonitrile conduit à des formes zwittérioniques, I et II, en équilibre qui donnent, après addition d'une seconde molécule de monomère soit le dimère ramifié soit le dimère linéaire lequel conduit à l'"hexamère".



Ce schéma est fondé sur des publications attestant, d'une part, l'existence de la forme ylure II après réaction de celle-ci avec le benzaldéhyde (29)et d'autre part, l'isomérisation des sels d'allylphosphonium en présence d'hydroxyde de benzyl-triméthylammonium (30). Cette réaction :

$$R_3P^+ - CH_2 - CH = CH_2 \rightleftharpoons R_3P^+ - CH = CH - CH_3$$

permet par analogie de confirmer le passage entre les formes zwitterioniques I et II. En outre, BAIZER rend compte de l'unicité du dimère obtenu au cours de la transformation de l'acrylate d'éthyle en présence de triphénylphosphine par le fait que le substituant ester est plus apte à stabiliser le carbanion en α du phosphore que ne l'est le groupement nitrile.

Mais si le schéma précédent constitue une excellente hypothèse de travail, il est néanmoins incomplet. Son auteur ne justifie qu'un nombre limité d'étapes, en l'occurrence le passage entre les formes zwitterioniques résultant de l'addition de la phosphine sur le monomère, bien qu'il ne propose aucune interprétation de ce passage ; il ne donne pas non plus d'indications sur les étapes suivantes et ne prévoit pas de rôle de l'alcool autre que celui de limitateur de polymérisation ; enfin, il ne rend pas compte de la spécificité d'action des phosphines. Ainsi, tant sur le plan fondamental que sur le plan pratique d'obtention du dimère linéaire, on voit que la dimérisation des dérivés acryliques par les phosphines est encore actuellement une réaction mal connue. L'étude de cette réaction a donc été entreprise comme une extension des travaux précédents afin de préciser davantage les facteurs qui la régissent.

L'étude effectuée a porté principalement sur l'influence de la nature du monomère, de la phosphine et de l'échangeur de protons et sur la nature des produits de réaction. La dimérisation de l'acrylonitrile a été étendue à l'acrylate de méthyle et à l'acrylate d'éthyle ; les possibilités de codimérisation entre ces monomères ont également été examinées. Les catalyseurs employés sont variés mais nous étudierons principalement les aminophosphines, composés dont les propriétés nous ont paru intéressantes dès les premiers essais exploratifs et sur lesquels aucune étude fondamentale n'avait été réalisée.

Après une étude descriptive de la réaction, on examinera comparativement les propriétés des phosphines utilisées comme catalyseurs puis les résultats d'une analyse cinétique sommaire et en dernier lieu, on suivra l'influence d'un agent échangeur de protons deutéré sur la réaction de dimérisation. L'ensemble de ces résultats expérimentaux sera discuté globalement dans une quatrième partie pour aboutir à un schéma réactionnel qui rende compte des caractéristiques de la réaction de dimérisation des dérivés acryliques par les phosphines.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2-1. PREPARATION DES PHOSPHINES

Nous ne traiterons que le principe de la préparation des familles de phosphines utilisées dans ce travail, les détails propres à chaque synthèse étant reportés à la partie expérimentale.

En règle générale, la synthèse des phosphines est réalisée à partir d'un dérivé halogéné du phosphore dont les atomes de chlore sont substituables par des radicaux amino, alcoxy ou alcoyl.

. Ainsi les amino bis (phényl) phosphines, les bis (amino) phényl phosphines et les tris (amino) phosphines sont respectivement obtenues par réaction directe d'une amine secondaire avec la chloro bis (phényl) phosphine, la dichlorophénylphosphine et la trichlorure de phosphore. Cependant, la présence de réactions secondaires (31, 32) rend difficile la purification de la phosphine.

. Dans la littérature, on trouve deux méthodes conduisant à la préparation des amino alcoyl phosphines (33) : la première consiste à faire réagir une amine secondaire sur une alcoylchlorophosphine ; la seconde a pour point de départ une aminophosphine chlorée capable de réagir avec un organomagnésien.

. Les amino-alcoxy phosphines peuvent être préparées selon deux voies distinctes : l'alcoolyse directe des tris (amino) phosphines est possible mais elle s'accompagne de réactions parasites (33) et on lui préfère la réaction d'une amine secondaire sur une alcoxychlorophosphine, elle même obtenue par action d'un excès de trichlorure de phosphore sur un alcool (34).

. Les alcoylphosphines et les alcoxyphosphines sont obtenues respectivement par action d'un organomagnésien et d'un alcool sur le trichlorure de phosphore.

Cette énumération représente l'essentiel des réactions mises en jeu lors de la synthèse des phosphines.

2-2. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

2-21. Etude descriptive

Il est essentiel d'opérer sous atmosphère inerte avec une bonne thermostatisation et une agitation correcte.

Les essais ont lieu dans un réacteur à double enveloppe muni d'un puits thermométrique et de deux ouvertures. L'une d'elles équipée d'une capsule auto-étanche permet l'introduction des réactifs, le passage d'un courant de gaz inerte et la prise des échantillons. Sur la seconde sortie s'adapte un réfrigérant qui est relié à un compte bulles. L'agitation du système se fait par entrainement magnétique d'un barreau aimanté.

Afin d'éviter un échauffement intempestif du milieu réactionnel, l'addition de la phosphine doit se faire lentement lorsqu'on opère en milieu concentré ; pratiquement l'opération est réalisée par une seringue automatique.

Lors de la dimérisation de l'acrylonitrile, il apparaît quelquefois un solide ; de plus, dans certaines expériences, on a noté la demixtion du milieu en une phase légère et une phase lourde qui dissout partiellement le solide déjà présent. Le traitement comprend alors une filtration puis, dans le cas de la séparation en deux phases, une homogénéisation par addition de diméthyl formamide.

En fin d'expérience, la phosphine est détruite par addition soit d'iodure de méthyle, soit d'acide minéral, selon que l'on désire effectuer le dosage chromatographique des produits de réaction ou leur isolement. Dans ce dernier cas, on sépare la phase organique qui est ensuite distillée sous vide. Une purification complémentaire des produits de réaction non encore décrits dans la littérature a été effectuée par chromatographie préparative sur les coupes de distillation riches en ces composés.

2-22. Etude cinétique

L'appareillage est du même type que précédemment et seul le mode opératoire est un peu modifié. Opérant en milieu dilué et avec une solution de phosphine, celle-ci est introduite rapidement dans le milieu réactionnel. Cette introduction correspond au temps pris comme origine. On prélève ensuite à des intervalles de temps convenablement espacés des échantillons où la réaction est arrêtée par addition d'iodure de méthyle qui détruit la phosphine. Le dosage des produits de réaction est effectué sur ces prises par chromatographie en phase vapeur.

2-3. DOSAGES

Mis à part le cas de l'"hexamère" que l'on dose par gravimétrie, les autres dosages sont effectués en chromatographie en phase vapeur.

Les opérations sont menées en deux temps : en premier lieu, on dose le monomère relativement au solvant ou à l'alcool tertiaire puis, on dose les dimères et le succinitrile relativement à l'adiponitrile comme étalon interne ; les chromatographies sont effectuées soit sur une colonne unique et en opérant à des températures différentes, soit sur deux colonnes distinctes. Les détails expérimentaux sont notés dans la partie expérimentale.

Le dosage des aminopropionitriles et des aminopropioesters s'effectue sur des prises non traitées à l'iodure de méthyle du fait de la possibilité de réaction entre ces composés.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3-1. ETUDE DESCRIPTIVE DE LA REACTION

3-11. Produits formés :

a - Dimérisation de l'acrylonitrile

La transformation est réalisée dans les conditions opératoires décrites ci-dessous. Lorsque la réaction est complète, c'est à dire au bout d'une heure, le milieu est filtré et l'"hexamère"recueilli lavé au dioxanne puis séché. La phase liquide est analysée par chromatographie en phase gazeuse. La conversion est totale et le rendement en produits identifiés est de 59 % molaire, le complément étant formé essentiellement de polymères solubles dans le paradioxanne. Seule la répartition molaire des produits principaux est indiquée, les autres composés dosés représentant une part inférieure à 1 %

volume	: 84 ml	conversion	: 100 %
CH_2 = CH-CN	: 5,38 mole.l^{-1}	rendement en produits dosés	: 59 %
t Bu OH	: 1,61 "(15% volume)	-méthylène glutaronitrile 2	: 90%mol
p. dioxanne	: 9,05 "(45% ")	-"hexamère" 20	: 7 "
$[(C_2H_5)_2N]_2P\textcircled{Φ}$	: 0,05	-dicyano-1,4 butène-1 cis 1	2 "
		-dicyano-1,4 butène-1 trans 1	1 "
		-tricyano-2,4,6 hexène-1 9	
		-succinonitrile 11	
		-diéthylaminopropionitrile 13	

30°C, t=60mn

En général, le choix des conditions opératoires a permis de rendre les réactions de cyanoéthylation négligeables devant la dimérisation. C'est le cas par exemple de la formation du bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène 19 par cyanoéthylation lente de l'hydroquinone à 90 °C. Cependant, lorsqu'on emploie des solvants autres que le paradioxanne, cette réaction peut prendre de l'importance ; ainsi le tris (cyano-2 éthyl) nitrométhane 18 se forme rapidement dès la température ambiante.

b - Dimérisation des acrylates de méthyle et d'éthyle

La dimérisation des acrylates de méthyle ou d'éthyle est une réaction plus sélective ; le produit principal est le dimère ramifié : méthylène glutarate de méthyle 3 ou d'éthyle 4 et l'on ne détecte que des traces d'aminopropioesters 16 et de faibles quantités de trimère 10.

Dans les meilleures conditions c'est à dire lorsqu'on opère à 30 °C en présence d'alcool tertiobutylique (2,36 mole.l^{-1}) et de tris (cyclohexyl) phosphine (0,06 mole.l^{-1}), la concentration du monomère étant voisine de 7 mole.l^{-1}, on obtient une réaction complète en 1,5 heure. Le rendement en dimère ramifié est voisin de 80 % et le rendement en trimère voisin de 5 %.

Les aminopropioesters apparaissent uniquement dans les essais menés à 90 °C et en présence d'aminophosphines.

c - Codimérisations

L'introduction lente, à 30 °C de bis (diméthylamino) phényl phosphine en solution dans le dioxanne (concentration finale dans le milieu 0,06 mole.l^{-1}) dans un mélange constitué d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle en proportion équimolaire (5,75 mole.l^{-1}) et d'alcool butylique tertiaire (1,72 mole.l^{-1}) provoque la transformation simultanée des deux monomères. En plus des produits de réaction propres à chacun d'eux soit essentiellement le méthylène glutaronitrile et le méthylène glutarate de méthyle, il se forme un codimère : le méthoxy carbonyl-2 cyano-4 butène-1 5.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la répartition des dimères au cours du temps ; celle-ci varie de façon sensible. Au bout de 24 heures, le méthylène gluraronitrile représente 18 % en proportion, le méthylène glutarate de méthyle 32 % et le codimère 50 % alors qu'au début de l'expérience les proportions respectives sont en gros de 25, 25, 50 %.

De même la codimérisation d'un mélange équimolaire d'acrylonitrile et d'acrylate d'éthyle, menée en présence de bis (piperidino) phényl phosphine donne naissance aux deux dimères ramifiés et à l'éthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 6. Au bout de 24 heures, la répartition des dimères est sensiblement identique à celle qui est donnée pour l'acrylate de méthyle alors qu'en début de réaction les quantités de dimères formés étaient voisines et la quantité de codimère double de celle-ci.

Dans des conditions opératoires similaires, la codimérisation des acrylates de méthyle et d'éthyle conduit aux méthylène glutarates de méthyle et d'éthyle et cette fois à deux codimères : le méthoxy carbonyl-2 éthoxycarbonyl-4 butène-1 7 et l'éthoxycarbonyl-2 méthoxycarbonyl-4 butène-1 8. La répartition des deux codimères, déterminée par résonance magnétique nucléaire,

PLANCHE I. NOMENCLATURE DES PRODUITS IDENTIFIES

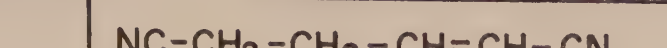
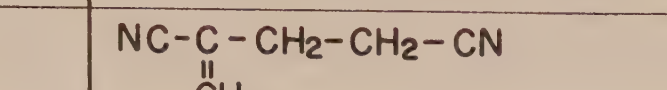
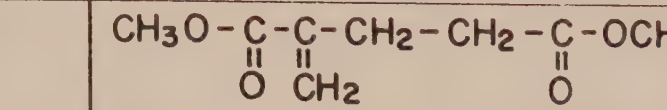
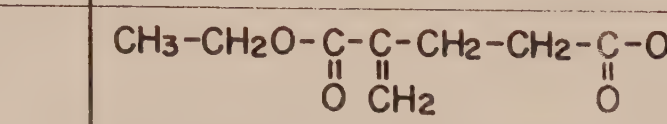
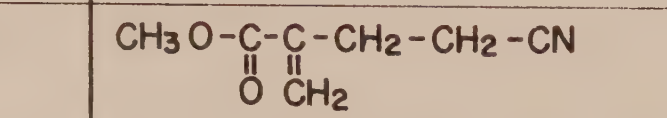
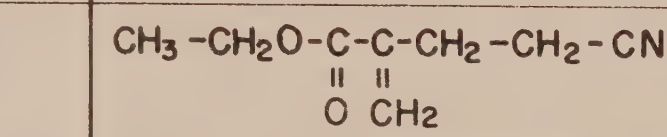
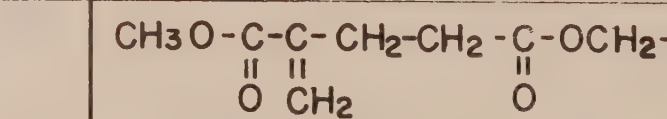
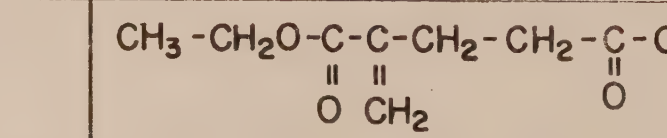
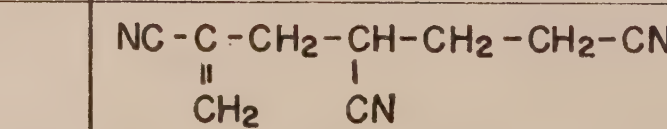
NUMEROS	FORMULE DEVELOPPEE	NOMENCLATURE
1		Dicyano-1,4 Butène-1 cis et trans
2		Dicyano-2,4 Butène-1 (méthylène glutaronitrile)
3		Bis(méthoxycarbonyl)-2,4 Butène 1 (méthylène glutarate de méthyle)
4		Bis(éthoxycarbonyl)-2,4 Butène-1 (méthylène glutarate d'éthyle)
5		Méthoxycarbonyl-2 cyano-4 Butène-1
6		Ethoxycarbonyl-2 Cyano-4 Butène-1
7		Méthoxycarbonyl-2 Ethoxycarbonyl-4 Butène1
8		Ethoxycarbonyl-2 Méthoxycarbonyl-4 Butène-1
9		Tricyano-2,4,6 Hexène-1 (trimère d'acrylonitrile)

PLANCHE I (suite)

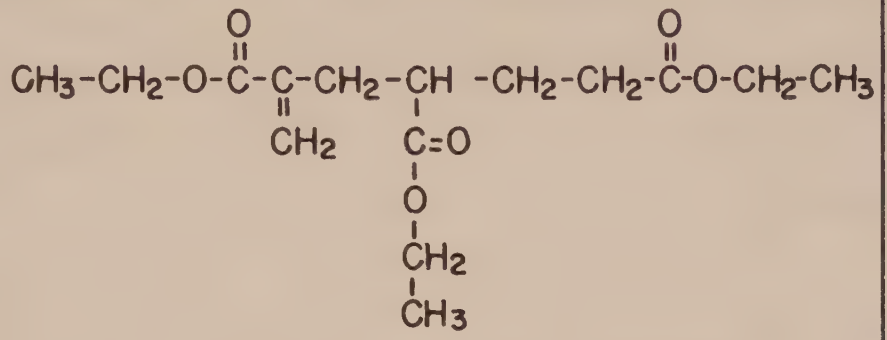
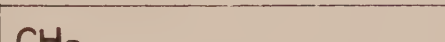
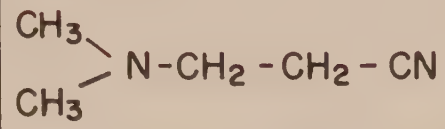
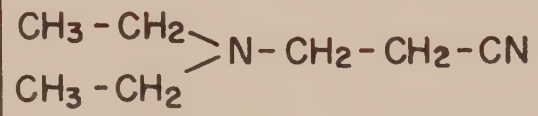
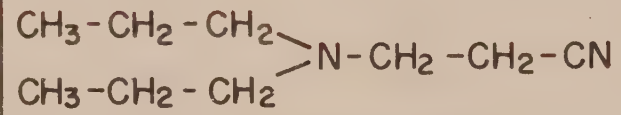
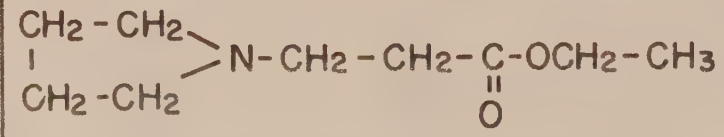
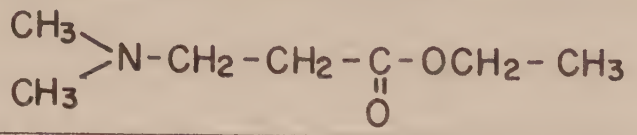
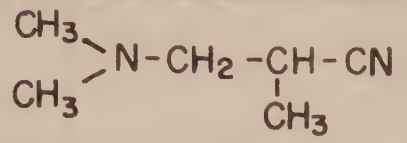
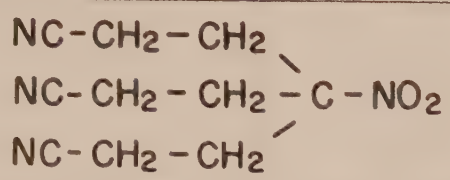
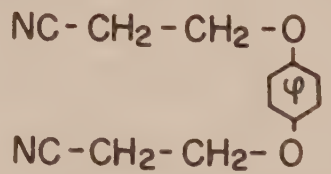
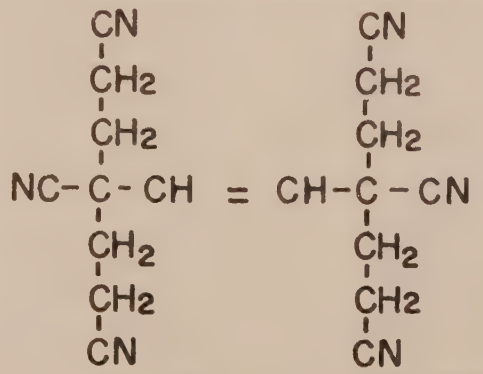
NUMEROS	FORMULE DEVELOPPEE	NOMENCLATURE
10		Tris (éthoxycarbonyl)-2,4,6 Hexène-1 (trimère d'acrylate d'éthyle)
11		Succinonitrile
12		β (diméthylamino) Propionitrile
13		β (diéthylamino) Propionitrile
14		β (di n-propylamino) propionitrile
15		β (*N*- piperidino) Propionate d'éthyle

PLANCHE I (suite)

NUMEROS	FORMULE DEVELOPPEE	NOMENCLATURE
16		β (diméthylamino) propionate d'éthyle
17		β (diméthylamino) α méthyl propionitrile
18		Tris (cyano-2 Ethyl) Nitrométhane
19		Bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 Benzène
20		Dicyano-1,4 Tétra (cyano-2 Ethyl)-1,1,4,4 Butène-2 (hexamère)

montre que le premier est plus abondant (61 %).

3-12. Identification des produits formés

a - Mode d'identification

La connaissance des constantes physiques habituelles et des résultats d'analyse élémentaire n'est pas suffisante pour permettre la caractérisation des produits étudiés. A cet effet, nous avons dû faire appel à des méthodes d'analyses telles que la spectroscopie infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire, la spectrographie de masse et la chromatographie en phase vapeur.

. Etude spectroscopique IR

Nous avons examiné principalement les absorptions correspondant aux doubles liaisons conjuguées et aux fonctions esters et nitrile ; les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Il existe deux bandes caractéristiques des doubles liaisons $>C = CH_2$ conjuguées : la première - de nombre d'ondes voisin de 1630 cm^{-1} - est due à l'absorption du groupement $>C = C<$ conjugué, la seconde représente la déformation hors du plan de la liaison $>C - H$ et possède un nombre d'ondes voisin de 950 cm^{-1}.

La vibration d'élongation - C ≡ N a lieu habituellement vers 2260 cm^{-1} ; cette valeur est réduite d'environ 30 cm^{-1} lorsque le groupement nitrile est conjugué.

On observe un phénomène identique pour la fonction ester. La vibration d'élongation du groupement $>C = O$ a lieu vers 1735 cm^{-1} lorsque le reste de la molécule est saturé et il se place vers 1715 cm^{-1} lorsque le carboxyle est conjugué. Par ailleurs, on observe plusieurs bandes d'absorption du groupe - C - O - R dans la région 1135 - 1200 cm^{-1}.

. Etude de résonance magnétique nucléaire

L'étude RMN comparative de dimères et codimères a donné des résultats intéressants (tableau III). On note que tous les protons situés soit en α d'une fonction nitrile ou ester, soit en α d'une double liaison, subissent un déplacement chimique commun voisin de 2,6 ppm (solvant $CDCl_3$, CCl_4). En outre, les protons du méthylène oléfinique situés en α d'un groupement ester ou nitrile et en position cis par rapport à ces fonctions sont plus fortement déplacés que les protons situés en trans, et l'écart entre les

déplacements de protons cis et trans est plus important si la fonction en α est la fonction ester. Le reste des spectres n'appelle aucune autre remarque particulière et correspond parfaitement à la nature des molécules.

. Etudes diverses

La spectrométrie de masse a été appliquée à l'étude de quelques composés particuliers ; nous en traiterons à l'occasion de l'identification de ces produits. Il en est de même pour la chromatographie en phase vapeur.

Les caractéristiques physiques et les analyses élémentaires sont rassemblées dans le tableau I. Les résultats provenant d'un ou plusieurs de ces moyens d'étude permettent l'identification des composés étudiés comme on va l'examiner pour chaque produit.

b - Applications aux différents produits

. Dicyano-1,4 butènes-1 cis et trans 1

Du fait que ces composés ne se forment qu'en très faible proportion dans le milieu réactionnel, nous n'avons pas essayé de les isoler. Nous avons cependant pu procéder à leur identification en observant l'idendité de leur temps de rétention en chromatographie en phase vapeur avec les temps de rétention des composés de références préparés selon la méthode décrite dans la partie expérimentale, sur deux colonnes : l'une à base de polyglycols (carbowax), l'autre à base de silicones (S.E.30).

Par ailleurs, la présence de l'"hexamère" de l'acrylonitrile, qui apparait au cours de la réaction et provient de la tétracyanoéthylation des dicyano-1,4 butènes-1 (23) constitue une preuve supplémentaire de l'existence de ces derniers à titre transitoire.

. Dicyano-2,4 butène-1 2

L'identification du dimère ramifié de l'acrylonitrile a été réalisée par comparaison du spectre IR du produit isolé à celui d'un échantillon de dicyano-2,4 butène-1 commercial. Les spectres sont en tous points semblables et nous avons noté les bandes d'absorption les plus représentatives dans le tableau II.

D'autres résultats viennent confirmer cette identification : coincidence entre les analyses élémentaires obtenues et calculées; similitude entre les caractéristiques physiques observées et les données de la littérature (tableau I) ; spectrographie de masse et de RMN.

Le spectre de masse a permis de mettre en évidence, outre la masse moléculaire 106, plusieurs éléments de la molécule dont les plus importants sont :

$$N \equiv C - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - CH_2 - \; ; \; N \equiv C - CH\!\!< \; ; \; N \equiv C - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - \; ; \; N \equiv C - CH_2$$

Le spectre de RMN présente trois raies de résonance que nous pouvons faire correspondre aux divers protons de la molécule (tableau III). Notons que le proton (a) en position cis par rapport à la fonction nitrile n'est pas couplé alors que le proton (b) situé en trans est couplé à distance avec les protons (c) de la chaîne et présente un pseudo triplet.

Il n'est pas possible de différencier les protons (c) des protons (d) que l'on opère à 100 MC ou que l'on utilise un solvant de haut pouvoir de résolution tel que l'α-méthylnaphtalène.

. bis (méthoxycarbonyl)-2,4 butène-1 et bis (éthoxycarbonyl)-2,4 butène-1 (3 et 4).

Les caractéristiques physiques et les micro-analyses de ces deux dimères sont voisines des valeurs existant dans la littérature ou calculées (tableau I).

De plus, les spectres IR des dimères ramifiés des acrylates de méthyle et d'éthyle présentent les mêmes bandes caractéristiques des fonctions esters saturé et α-insaturé et d'une double liaison conjuguée (tableau II).

Enfin, la caractérisation est complétée par RMN. Les spectres rendent parfaitement compte de la structure de ces composés (tableau III).

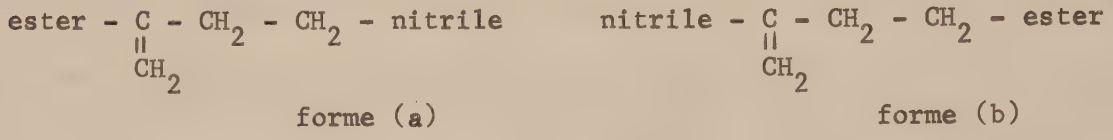
. Ethoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 6

Nous avons procédé à l'identification du codimère de l'acrylonitrile et de l'acrylate d'éthyle en deux étapes ; en premier lieu, nous avons déterminé qu'il s'agissait bien d'un produit de combinaison des deux monomères et, en second lieu, nous avons défini la structure propre du composé.

L'analyse chromatographique du milieu réactionnel montre l'existence des dimères correspondant à chaque monomère acrylique, mais également celle d'un produit nouveau dont le temps de rétention est compris entre

ceux des deux dimères. Cela suggère qu'il s'agit d'un codimère et effectivement le spectre de masse du dérivé obtenu est constitué des fragments des monomères mais aussi de l'ion moléculaire 153 du codimère ; de plus, les analyses élémentaires correspondent bien à celles du dimère mixte (tableau I), enfin la microhydrogénation indique la fixation de trois molécules d'hydrogène par mole de produit soit deux sur une fonction nitrile et une sur une double liaison carbone-carbone.

Ces résultats confirment l'hypothèse d'un produit de codimérisation dont il s'agit de définir la structure. Le spectre de RMN a permis de confirmer l'existence du codimère mais il n'a pas été possible de différencier nettement les formes (a) et (b) suivantes, par cette méthode



forme (a) forme (b)

Nous avons vu,en effet, que les protons portés par les carbones voisins des groupements ester, nitrile ou double liaison carbone-carbone résonnent au même endroit. Cependant, en étudiant les déplacements chimiques des deux protons du méthylène oléfinique dans les composés suivants : dicyano-2,4 butène-1, bis (éthoxy carbonyl)-2,4 butène-1 et codimère, on remarque la similitude existant entre les écarts de résonance des deux protons dans le dimère d'acrylate et le dimère mixte (respectivement 0,6 et 0,55 ppm pour ces deux composés et seulement 0,1 ppm pour le dicyano-2,4 butène-1). Ceci incite à croire que nous sommes en présence de la forme (a). Enfin, l'analyse de la substance par IR (tableau II) montre l'existence d'une bande de nitrile non conjuguée située à 2260 cm^{-1} et une bande ester conjuguée à 1715 cm^{-1} et confirme donc l'identification de l'éthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1.

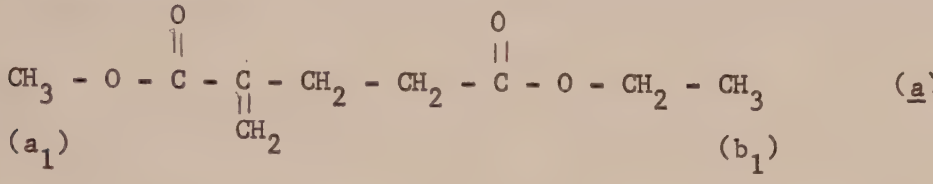
. Méthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 5

L'identification de ce codimère, postérieure à celle de l'éthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 a été plus facile de ce fait.

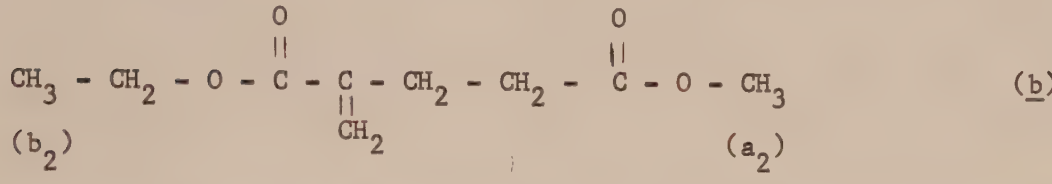
Les analyses élémentaires montrent l'existence d'un codimère acrylonitrile-acrylate de méthyle dont la structure est déterminée par les bandes caractéristiques des spectres IR et de RMN (tableaux I, II, III).

. Méthoxycarbonyl-2 éthoxycarbonyl-4 butène-1 7 et
éthoxycarbonyl-2 méthoxycarbonyl-4 butène-1 8

La séparation des deux codimères n'a pu être réalisée et les analyses sont effectuées sur le mélange. Le spectre IR présente les bandes caractéristiques des dimères d'acrylates ; il confirme seulement la structure ramifiée des composés et ne permet pas de différencier la forme (a) où l'ester méthylique est en ∝ du méthylène oléfinique de la forme (b) où l'ester éthylique occupe cette position.



(a)



(b)

Par contre, l'étude RMN permet de faire cette distinction du fait de la différence entre les groupes méthyle. Les déplacements chimiques de (a_1), (a_2) et (b_1), (b_2) sont respectivement de 3,8 - 3,7 et 1,35 - 1,22 ppm. La mesure de l'intensité des pics correspondants permet le dosage de ces produits : le méthoxycarbonyl-2 ethoxycarbonyl-4 butène-1 est présent à raison de 61 %, l'éthoxycarbonyl-2 méthoxycarbonyl-4 butène-1 l'est à raison de 39 %.

. Tricyano-2, 4, 6 hexène-1 9

Les mesures ont été effectuées sur un produit de point d'ébullition élevé séparé par distillation sous vide.

La masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le benzène, est voisine de 159, et correspond donc à un trimère d'acrylonitrile. Elle est confirmée par le spectre de masse qui donne en outre les principaux ions fragments suivants : NC - CH≺, NC - C(=CH_2) - CH_2- et des ions plus lourds résultant du départ de deux groupes CN avec un proton (masse 106) et d'un groupe CN avec un CH_2 (masse 119). L'étude des fragmentations a permis d'établir une formule qui a été confirmée par étude RMN (tableau III). Le trimère de l'acrylonitrile présente la structure ramifiée du dicyano-2,4 butène-1, ce qui explique l'analogie entre les caractéristiques du spectre IR de ces composés (tableau II).

. Tris (éthoxycarbonyl)-2, 4, 6 hexène-1 10

Par analogie avec la formation du tricyano-2, 4, 6 hexène-1, il était logique de prévoir le trimère ramifié de l'acrylate d'éthyle. Le produit de point d'ébullition 125 °C sous 0,2 mm de mercure présente une analyse C, H, N correspondant à celle d'un oligomère d'acrylate d'éthyle et le spectre de RMN rend compte de la formule du tris (éthoxycarbonyl)-2, 4, 6 hexène-1 (tableau III).

. Dicyano-1,4 tétra (cyano-2 éthyl)-1, 1, 4, 4 butène-2 trans 20

Ce produit,obtenu par filtration puis purifié par recristallisation dans le diméthyl formamide, a été soumis à quelques analyses préliminaires : le passage au spectrographe de masse a permis de déterminer la masse 318 correspondant à l'"hexamère" de l'acrylonitrile, et les micro-analyses sont identiques à celles du monomère (tableau I). Afin de compléter l'identification de ce composé, nous l'avons comparé à un échantillon de référence obtenu selon le mode opératoire décrit dans la méthode expérimentale. Les deux produits sont en tous points semblables, tant du point de vue des constantes physiques que du spectre IR.

. Succinonitrile 11

Les analyses sont effectuées sur un produit blanc cristallisé.

La micro-analyse du carbone, de l'hydrogène et de l'azote correspond à une formule brute $(C_2H_2N)_n$ (tableau I). D'autres indications proviennent de l'étude RMN : les spectres présentent - et ceci quel que soit le solvant - un seul signal pouvant correspondre aux protons du groupement $- CH_2 -$ voisin d'une fonction nitrile ; il ne peut s'agir que d'une molécule simple.

En outre, le spectre de masse met en évidence des masses assimilables à des fragments de la molécule de succinonitrile soit NC - CH$<$, NC - CH_2 - CH_2 - et NC - CH_2 - CH_2 - CN. Cette identification est complétée par la comparaison du spectre IR de ce composé avec celui d'un échantillon de référence décrit dans la littérature (35).

. Aminopropionitriles, aminopropioesters (12 à 17)

L'analyse chromatographique des produits de dimérisation met en évidence une série de composés dont nous avons étudié le temps de rétention (tableau IV). Pour un monomère donné, celui-ci varie avec la nature de l'aminophosphine et plus précisément avec la nature de l'amine substituant du phosphore (il augmente avec la masse molaire de l'amine). Au contraire, le temps de rétention reste constant lorsqu'on opère en présence de familles de phosphines différentes mais possédant un ou plusieurs substituants ami-

TABLEAU I

IDENTIFICATION DES PRODUITS - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

Tous les composés du tableau ont été isolés à partir de la réaction de dimérisation des dérivés acryliques (voir partie expérimentale)

Composés	Formule brute	Etat physique (20°C)	Fusion ou Ebullition °C		Indice de réfraction		Analyse élémentaire %							
							Théorie				Mesure			
			litt.	mesure	litt.	mesure	C	H	O	N	C	H	O	N
Dicyano-2,4 butène-1	$C_6H_6N_2$	liquide incolore	$Eb_{o,6}$ = 83	$Eb_{o,6}$ = 85	n^{25}= 1,4545 n^{30}= 1,453	n^{21}= 1,456	67,83	5,69		26,48	67,99	5,78		26,56
bis (méthoxycarbonyl)-2,4butène-1	$C_8H_{12}O_4$	"		$Eb_{o,1}$ = 46			55,81	6,99	37,20		55,59	7,18	37,29	
bis (éthoxycarbonyl)-2,4 butène-1	$C_{10}H_{16}O_4$	"		Eb_5 = 109	n^{25}= 1,4375 id= 1,447	n^{20}= 1,442	59,98	8,05	31,96		59,84	8,07	31,98	
méthoxycarbonyl-2 cyano -4 butène-1	$C_7H_9NO_2$	"					60,45	6,47	23,00	10,08	60,62	6,61	23,15	10,20
éthoxycarbonyl-2 cyano -4 butène-1	$C_8H_{11}NO_2$	"					62,73	7,24	20,89	9,14	62,50	7,18	21,25	9,12
tris (éthoxycarbonyl)-2,4,6 hexène-1	$C_{15}H_{24}O_6$	"		$Eb_{o,2}$ =125			59,98	8,05		-	59,97	7,81		-
succinonitrile	$C_4H_4N_2$	solide blanc	F = 55 Eb_{760}=267	$Eb_{1,5}$ =100			59,98	5,03		34,98	60,37	5,16		34,75
tris (cyano-2 éthyl)nitrométhane	$C_{10}H_{12}N_4O_2$	aiguilles blanches	F = 114	F = 115			54,57	5,45	-	25,43	54,57	5,46	-	25,60
bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	cristaux blancs		F = 140			66,75	5,55	-	12,90	66,8	5,6	-	12,4
dicyano-1,4 tétra(cyano-2 éthy -1,1,4,4 butène-2 trans	$C_{18}H_{18}N_6$	cristaux blancs	F = 248 250	F = 250			67,83	5,69		26,48	68,05	5,75		26,27

RECAPITULATIF DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES DANS L'INFRAROUGE

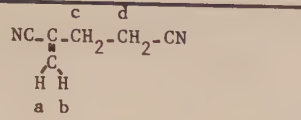
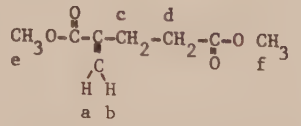
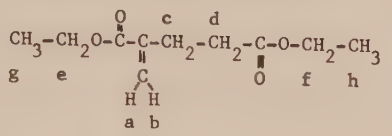
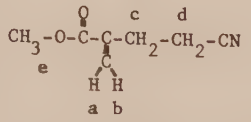
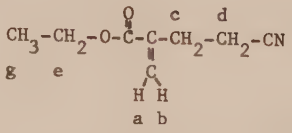
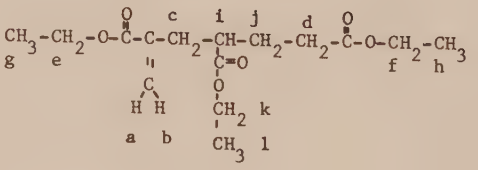
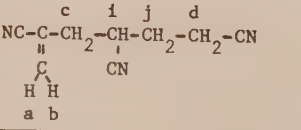
Appareil : PERKIN-ELMER modèle 21, sans solvant ; Nombres d'ondes en cm^{-1}

	Fonction nitrile ν(C≡N)		Fonction ester			Doubles liaisons conjuguées	
	saturé	α-insaturé	ν(>C=O) saturé	ν (>C=O) α insaturé	ν(C-O) α insaturé	ν(C=C)	ν(C-H) déformation hors du plan
Dicyano-2,4 butène-1	2 250	2 220				1 620	950
bis(méthoxycarbonyl)-2,4 butène-1			1 735	1 720	1 140 1 170 - 1 195	1 630	945
bis(éthoxycarbonyl)-2,4 butène-1			1 735	1 715	1 135 1 180	1 630	945
méthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1	2 260			1 720	1 145 1 205	1 635	955
éthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1	2 260			1 715	1 145 1 200	1 635	950
méthoxycarbonyl-2 éthoxycarbonyl-4 butène-1 et éthoxycarbonyl-2 méthoxycarbonyl-4 butène-1			1 735	1 715	1 135 1 165 - 1 185	1 630	945
tris(éthoxycarbonyl)-2,4,6 hexène-1			1 735	1 715	1 140 1 155 - 1 180	1 630	950
tricyano-2,4,6 hexène-1	2 260	2 230				1 625	955
dicyano-1,4 tétra(cyano-2 éthyl)-1,1,4,4 butène-2 trans	2 260						
succinonitrile	2 260						
tris(cyano-2 éthyl)nitronéthane	2 260						
bis(cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène	2 270						

TABLEAU III

RECAPITULATIF DES RESULTATS DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Appareil : VARIAN A 60 - Déplacements chimiques (ppm. réf. tétraméthylsilane) ; couplages ; intensités des signaux

COMPOSE	FORMULE	SOLVANT	PROTONS										
			a	b	c,d	e	f	g	h	i	j	k	l
dicyano-2,4 butène-1		$CDCl_3$	6 s 1	5,9 m 1	2,6 m 4								
		C_6H_6	5,2 4,85	4,9 4,35	1,6 1,1								
bis(méthoxycarbonyl)-2,4 butène-1		CCl_4	6,2 m 1	5,6 m 1	2,5 m 4	3,75 s 3	3,65 s 3						
bis(éthoxycarbonyl)-2,4 butène-1		$CDCl_3$	6,2 m 1	5,6 m 1	2,6 m 4	4,25 q 2	4,15 q 2	1,30 t 3	1,25 t 3				
méthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1		CCl_4	6,35 m 1	5,8 m 1	2,6 m 4	3,8 s 3							
éthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1		CCl_4	6,30 m 1	5,75 m 1	2,55 m 4	4,20 q 2		1,30 t 3					
tris(éthoxycarbonyl)-2,4,6 hexène-1		CCl_4	6,25 d 1	5,65 s 1	2,4 m 4	4,30 q 2	4,15 q 2	1,30 t 3	1,25 t 3	2,58 m 1	1,9 m 2	4,15 q 2	1,25 t 3
tricyano-2,4,6 hexène-1		C_6H_6	5,6 s 1	5,4 t 1	2 m 4					2,65 q 1	1,35 t 2		

Couplages : s : singulet d : doublet
t : triplet q : quintiplet
m : multiplet

TABLEAU IV

Etude chromatographique d'aminopropionitriles $R_2N - CH_2 - CH_2 - CN$ et d'aminopioesters $R_2N - CH_2 - CH_2 - CO_2Me$ et $R_2N - CH_2 - CH_2 - CO_2$ Et.

appareil : Aérograph 200 - conditions opératoires données dans la partie expérimentale - temps de rétention rapporté à celui de l'adiponitrile.

phosphine \ monomère	Acrylonitrile	Acrylate de méthyle	Acrylate d'éthyle
$(R_2N)_3$ P R = Me -	0,090 à 0,115	0,095	0,090 à 0,100
Et -			0,110
n - Pr -	0,175 à 0,205		
n - Bu -	0,235 à 0,265		
R_2N = -	0,295 à 0,350		
$(R_2N)_2P$ R = Me -	0,090 à 0,120		0,100 à 0,110
Et -	0,145	0,105	
n - Pr -	0,205	0,125	0,145 à 0,150
R_2N = -	0,320		
O -	0,540		

nés communs. Enfin, ce paramètre varie avec la nature du monomère acrylique.

Les composés étudiés dépendent essentiellement du monomère et du substituant amino du phosphore et il était logique d'assimiler leur formation à la libération dans le milieu réactionnel d'une amine (issue de la phosphine) suivie de la réaction de celle-ci avec le monomère. Enfin, nous avons identifié ces produits formés en cours de réaction à des aminopropionitriles et aminopropioesters synthétisés selon le mode opératoire décrit dans la méthode expérimentale.

. Tris (cyano-2 éthyl) nitrométhane 18

Le produit est isolé sous forme cristallisée. Son spectre IR possède une bande d'absorption à 2260 cm^{-1} - caractéristique d'une fonction nitrile non conjuguée et également des bandes situées à 1545 et 1345 cm^{-1} représentant les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques du groupement NO_2.

En outre, vu les analyses élémentaires et les constantes physiques (tableau I), on peut affirmer que le solide étudié est bien le tris (cyano-2 éthyl) nitrométhane obtenu par tricyanoéthylation du nitrométhane (36).

. Bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène 19

Les analyses sont effectuées sur un produit cristallisé. On note la présence de la bande située à 2260 cm^{-1} caractéristique de la fonction nitrile non conjuguée et également une bande d'absorption du noyau phényle à 740 cm^{-1}. Ceci laisse prévoir qu'il s'agit d'une composé de cyanoéthylation de l'hydroquinone. Les analyses élémentaires permettent d'identifier le bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène (tableau I).

3-2. ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA NATURE DE LA REACTION

Afin de faciliter l'étude fondamentale de la réaction de dimérisation, nous nous sommes efforcés d'éviter au maximum les réactions secondaires. La lecture des brevets et publications nous a permis de relever des choix de milieu réactionnel ne permettant pas le déroulement optimal de la dimérisation et il nous a paru indispensable d'examiner systématiquement les possibilités réactionnelles de l'échangeur de protons avec les catalyseurs et les réactifs dans une étude bibliographique.

L'acrylonitrile additionne des composés possédant des atomes d'hydrogène mobile (37) et la réaction dite de cyanoéthylation s'apparente à la réaction de MICHAEL. Ainsi les alcools réagissent mais leur réactivité est

variable. Les alcools primaires et secondaires réagissent dès la température ordinaire en présence d'un catalyseur alcalin alors que les alcools tertiaires ne le font qu'à partir de 80 °C. Par exemple, il y a la formation du β (t-butoxyl) propionitrile en présence de soude (38). La réaction des phénols est encore plus difficile ; le phénol (39, 40) et l'hydroquinone (40) sont cyanoéthylés vers 120, 140 °C seulement. La possibilité de réaction entre le monomère et les échangeurs de protons nous a donc limité dans le choix de ces derniers et nous avons retenu les alcools tertiaires, les phénols et le triphénylméthane.

Une autre contrainte provient du risque de réaction entre ces composés et les catalyseurs et principalement les aminophosphines. On sait que les alcools tertiaires et les phénols provoquent la scission de la liaison P-N des premiers termes des aminophosphines avec formation d'une alcoxyphosphine ou aryloxyphosphine et libération de l'amine correspondante (41). En pratique, l'alcoolyse partielle de la tris (diméthylamino) phosphine par l'alcool butylique tertiaire a été étudiée à 100 °C (42) et la température de réaction du phénol avec la bis (diéthylamino) phényl phosphine et la bis (diéthylamino) méthyl phosphine est encore plus élevée (43, 44), de l'ordre de 120 - 140 °C. Il en résulte que ces réactions risquent peu de se produire dans les conditions opératoires relativement douces permettant la dimérisation des dérivés acryliques.

Enfin, d'autres contraintes dues à des incompatibilités entre monomère et phosphines imposent une structure donnée à ces catalyseurs. Outre le risque de cyanoéthylation de phosphines non entièrement substituées telles que la phénylphosphine (45, 46, 47), il y a possibilité d'un blocage du catalyseur avec formation d'un iminophosphorane, lorsque le substituant aminé de la phosphine est incomplètement substitué (48).

En principe, nous nous limiterons dans le choix des catalyseurs à des phosphines totalement substituées à la fois sur le phosphore et les substituants aminés.

En définitive, nous retiendrons les seuls échangeurs de protons susceptibles de ne donner aucune réaction ni avec le monomère ni avec la phosphine dans les conditions opératoires de la dimérisation, il s'agit des alcools t-amylique et t-butylique, du phénol, de l'hydroquinone et du triphénylméthane. En ce qui concerne les catalyseurs, nous avons retenu principalement les aminophosphines ; pour ces dernières une mise au point s'impose relativement à la prévision des propriétés. En effet, vu les caractères similaires des atomes d'azote et de phosphore, on pouvait se demander sur lequel

s'effectuait l'addition des agents électrophyles. Des travaux portant notamment sur l'addition des dérivés hydrogénés du bore sur les aminophosphines (49), sur la quaternation des aminophosphines par les halogénures d'alcoyles (50, 51, 52, 53) ainsi que sur les échanges entre phosphines et sels d'ammonium substitués (54), ont montré que ces composés se comportent comme des phosphines et non comme des amines. Le radical amino contribue à la nucléophilie de l'atome de phosphore des aminophosphines : cette contribution peut se faire par effet inducteur mais l'éventualité d'une intervention par effet mésomère n'est pas à écarter (55) du fait de la possibilité pour les électrons des orbitales p de l'azote de donner une liaison $p\pi - d\pi$ avec l'orbitale d libre du phosphore. Pratiquement l'atome d'azote peut perdre son caractère basique au profit de l'atome de phosphore (32).

3-21. Essais exploratifs

Dans le but de situer les performances des phosphines et des milieux réactionnels mis en oeuvre, on a mesuré le taux de conversion de monomère et les rendements en principaux produits formés. En outre, pour les phosphines on a défini leur "efficacité" par le rapport molaire du dimère ramifié formé sur la phosphine engagée, c'est à dire pratiquement le nombre de cycles réactionnels de dimérisation qu'elles sont capables d'effectuer. Le dimère ramifié a été choisi comme produit de réaction parce qu'il s'est révélé être le plus abondant et le plus fréquent au cours de cette étude. Dans le cadre de cette définition, une "efficacité" faible de la phosphine peut avoir des causes diverses, soit un manque intrinsèque d'activité, soit une désactivation par des processus annexes, soit encore une importance très grande de la réaction de polymérisation. Inversement, la limite supérieure d'"efficacité" possible est fixée par les quantités respectives de phosphine et de monomère mis en oeuvre dans chaque essai et par la sélectivité de la réaction. Il s'agit donc d'un paramètre en fait complexe. Néanmoins, cette définition non classique s'est imposée par le fait qu'au cours des essais exploratifs rapportés dans cette thèse de nombreuses phosphines examinées sont soit inactives, soit détruites par intéraction avec les réactifs ou les constituants du milieu réactionnel.

Nous avons limité l'étude explorative à la dimérisation de l'acrylonitrile - monomère acrylique conduisant aux réactions les plus variées - par deux aminophosphines représentatives de l'ensemble de ces composés, il s'agit de la tris (diméthylamino) phosphine et de la bis di(n-propylamino) phényl phosphine. Nous avons analysé principalement les influences de l'agent échangeur de proton-alcool butylique tertiaire, hydroquinone, triphénylméthane - et de la température entre 30 et 90 °C sur la nature de la réaction et tenté de déterminer des conditions opératoires qui permettent son développement optimal.

a - En présence d'alcool butylique tertiaire

Entre 30 et 86 °C, dans les conditions opératoires décrites dans le tableau V, la transformation de l'acrylonitrile est très rapide et exothermique en présence de tris (diméthylamino) phosphine, mais très peu sélective et incomplète. Le taux de conversion varie de 14 à 39 % et la somme des rendements en dimères y compris le succinonitrile de 1,63 à 9 %. La réaction principale est la polymérisation de l'acrylonitrile.

Dans des conditions opératoires voisines la bis (di n-propylamino) phényl phosphine donne une réaction complète et moins de polymères. A 30 °C les produits identifiés les plus abondants sont le méthylène glutaronitrile (rendement 47,7 %) et l'hexamère (10,1 %). Contrairement à la phosphine précédente, l'élévation de température est ici défavorable à la sélectivité et à l'"efficacité" du catalyseur.

b - En présence de triphénylméthane

Nous avons effectué, à 30 et 90 °C, la transformation de l'acrylonitrile (3,25 mole.l^{-1}) par la tris (diméthylamino) phosphine (0,06 mole.l^{-1}) et la bis (di n-propylamino) phényl phosphine (0,035 mole.l^{-1}) en présence de triphénylméthane (0,88 mole.l^{-1}) dans le dioxanne-1,4 (6,33 mole.l^{-1} soit 54 % du volume global).

A 30 °C et après un temps de réaction de 2 heures, on observe une conversion de quelques dizaines de pour cents mais un rendement en produits intéressants très faible, de l'ordre de quelques pour cents. La tris (amino) phosphine donne essentiellement du succinonitrile et la bis (amino) phényl phosphine du méthylène glutaronitrile. L'influence de la température varie avec la nature de la phosphine, si la seconde conserve ses propriétés sans amélioration nette, la première devient capable de donner du dimère ramifié (rendement 16 % pour une conversion de 75 %).

Le triphényl méthane joue un rôle favorable dans la réaction de dimérisation de l'acrylonitrile mais il n'est pas suffisamment efficace pour permettre une évolution complète de la réaction, principalement lorsqu'on opère en présence des bis (amino) phényl phosphines.

c - En présence d'hydroquinone

La réaction de dimérisation ne se développe pas à la température ambiante, tout au plus observe t-on l'apparition d'un solide blanc qui est un mélange de produits résultant de l'interaction entre la phosphine, l'hydroquinone et l'acrylonitrile et dont la structure exacte n'a pu être déterminée.

TABLEAU V

Dimérisation de l'acrylonitrile en présence d'alcool t-butylique

Temps de réaction : 2 heures ; adiponitrile = 0,15 mole.l^{-1} (1,5 % vol.global.)

phosphine	$[(CH_3)_2N]_3P$			$[(n.C_3H_7)_2N]_2P$ ⓟ	
Volume ml	77			84	
acétonitrile	4,58 mole l^{-1}	39% volume		9,05 mole.l^{-1}	47% vol
dioxanne - 1,4					
t.BuOH	1,76 -	16,5 "		1,61 "	15 -
acrylonitrile	5,87 -			5,38 "	
phosphine	0,07 -			0,05 "	
température °C	30	60	83	30	86
Conversion %	14	18	39	100	100
Rendement MGN	0,07	0,48	5,4	47,7	38
SCN + DCN	1,56	1,67	3,6	1,1	0,8
"hexamère"				10,1	7,1
"efficacité" de la phosphine *		0,2	2,2	27	22

* l'"efficacité" est ici définie par le rapport

$$\frac{\text{nombre de moles de dimère ramifié formé}}{\text{nombre de moles de phosphine}}$$

abréviations : MGN : méthylène glutaronitrile
DCN : dicyano 1,4 butène 1 cis
SCN : succinonitrile

Par chauffage lent jusqu'à 90 °C, la dimérisation a lieu : la tris (diméthylamino) phosphine donne un rendement global en méthylène glutaronitrile et succinonitrile de 2,5 %, et la bis (di n-propylamino) phényl phosphine un rendement en dimère ramifié de 10,5 %.

Les résultats obtenus sont meilleurs lorsque la réaction est effectuée directement à 90 °C ; après un temps de réaction de 5 heures, la tris (amino) phosphine donne un rendement en méthylène glutaronitrile de 5 % et la bis (amino) phénylphosphine 48,5 %, les conversions étant respectivement de 41 et 88 % (tableau VI).

TABLEAU VI

DIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PRESENCE D'HYDROQUINONE

Volume : 58 ml ; [dioxanne] = 6,5 mole.l^{-1} (soit 55 % du volume global) ; [adiponitrile] = 0,31 mole.l^{-1} (soit 3,5 % volume) ; [acrylonitrile] = 5,18 mole.l^{-1} ; temps de réaction : 5 heures, [hydroquinone] = 0,47 mole.l^{-1}

phosphine [phosphine] mole.l^{-1} température °C	$[(CH_3)_2N]_3P$		$[(n\text{-}C_3H_7)_2N]_2P$⌀	
	0,095 30 à 90	0,095 90	0,054 30 à 90	0,054 90
Conversion %	0 — 10	41	0 — 16	88
rendement { MGN	1,1	5	10,5	48,5
rendement { SCN	1,4	3,8	0	1
"efficacité" de la phosphine	0,35	1,5	5	21

Dans des essais complémentaires effectués en présence de bis (diéthylamino) phénylphosphine, nous avons analysé l'influence de la concentration en hydroquinone et établi la comparaison entre la participation de cet échangeur de protons et l'alcool butylique tertiaire à 90 °C (tableau VII). Les résultats de l'essai effectué en la présence exclusive d'hydroquinone s'insèrent parfaitement dans l'ensemble et il apparaît qu'en mélange l'influence de l'alcool, plus faible, se trouve masquée par celle de l'hydroquinone.

L'examen du tableau VII montre également que l'hydroquinone limite le taux de conversion de l'acrylonitrile, en particulier en intervenant comme inhibiteur de polymérisation ; c'est ce qui découle du fait que l'écart entre conversion et rendement en produits de doublement diminue au fur et à mesure

de l'augmentation de la concentration en échangeur. Néanmoins, la polymérisation reste importante et la présence de quantités élevées d'hydroquinone n'est pas souhaitable dans la mesure où elle entraîne des réactions parasites soit de cyanoéthylation soit de dégradation de la phosphine, réactions détectées par la présence de bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène et de diéthylaminopropionitrile dans le milieu réactionnel.

TABLEAU VII

DIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PRESENCE D'HYDROQUINONE
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HYDROQUINONE

volume : 59 ml ; [dioxanne] = 8,75 mole.l^{-1} (soit 75 % volume) ; [adiponitrile] = 0,235 mole.l^{-1} (2,5 % volume) ; [acrylonitrile] = 3 mole.l^{-1} ; $\left[\left[(C_2H_5)_2N\right]_2P\langle\varphi\rangle\right]$ = 0,05 mole.l^{-1} ; température = 90°C ; durée = 3 heures

[hydroquinone] mole.l^{-1} [t-BuOH] mole.l^{-1}	0 0,15	0,15 0,15	0,30 0	0,45 0,15
Conversion %	100	95	88	81
Rendement (MGN) (SCN)	38 1,5	46,5 1	46 2,5	47,5 1
"Efficacité" de la phosphine	11,3	13,9	14	14,2
[Aminopropionitrile] mole.l^{-1}	non dosable	0,008	0,009	0,011

A la suite de cette étude explorative, nous avons retenu deux séries de conditions opératoires types qui permettent de rendre compte de la variété des propriétés des phosphines vis-à-vis de la dimérisation de l'acrylonitrile. Nous opérerons d'une part à basse température en présence d'alcool butylique tertiaire - seul échangeur de protons autorisant la réaction à l'aide de certaines phosphines à 30°C - et d'autre part, à 90°C et en présence d'hydroquinone. Nous avons élargi l'étude à d'autres monomères acryliques, il s'agit de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

3-22. COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES

a - A 30 °C et en présence d'alcool butylique tertiaire

Dans des conditions opératoires décrites dans les tableaux VIII et IX, nous avons examiné les propriétés de divers composés susceptibles de dimériser l'acrylonitrile, il s'agit en général d'aminophosphines.

Plusieurs de ces composés sont inactifs , ce sont : les phosphines contenant un substituant alcoxy - soit par exemple la tris (n-butoxy) phosphine et la bis (diméthylamino) éthoxy phosphine -, ce sont également les phosphines contenant le groupement N-méthylanilino - par exemple la tris (N-méthylanilino) phosphine, la bis (N-méthylanilino) phényl phosphine, la N-méthylanilino chloro phényl phosphine - et enfin certaines diphosphines et diarsines - la pipérazino bis (diphényl phosphine), les méthylène- et éthylène- bis (diphénylarsine).

Par contre, les familles de phosphines suivantes transforment l'acrylonitrile, ce sont : les tris (amino) phosphines, les bis (amino) phényl phosphines, les bis (phényl) amino phosphines, les bis (amino) alcoyl phosphines et les tris (alcoyl) phosphines, et nous examinerons successivement divers éléments de ces groupes.

Toutes les tris (amino) phosphines étudiées possèdent des propriétés voisines (tableau VIII) ; elles transforment incomplètement l'acrylonitrile en polymères et en succinonitrile. Ce sont les seules phosphines, avec la bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine, à donner du succinonitrile et c'est le premier terme de la série qui en donne la plus grande quantité.

Par contre, les propriétés des bis (amino) phényl phosphines sont plus diversifiées tant en ce qui concerne la nature et la répartition des produits formés que l'"efficacité" de ces catalyseurs (Tableau VIII). L'aptitude des bis (di n-alcoyl amino) phényl phosphines à dimériser l'acrylonitrile varie de façon notable lorsque le substituant alcoyle suit la progression méthyle, éthyle, n-propyle - ses variations étant particulièrement importantes lors du passage du premier terme au second - : la conversion augmente et passe de 60 à 100 %, le rendement en méthylène glutaronitrile croit de 22 à 47,7 % et le rendement en hexamère décroit sensiblement pendant que l'efficacité de la phosphine double et que, parallèlement la concentration finale en aminopropionitrile décroit. Parmi les autres éléments de la famille la bis (pipéridino) phényl phosphine transforme totalement l'acrylonitrile et ses propriétés permettent de la ranger entre les bis (diméthylamino) phényl phosphine et bis (diéthyl amino) phényl phosphine ; par contre la bis (morpholino) phényl phosphine est moins intéressante et si la répartition en produits est voisine de celle obtenue pour les autres éléments de la famille, la conversion, le rendement et l'"efficacité"sont médiocres.

Nous nous sommes limités à un seul représentant de la famille des amino bis (phényl) phosphines ; la diméthylamino bis (phényl) phosphine transforme en effet très peu l'acrylonitrile et les seuls produits de réactions identifiés sont le méthylène glutaronitrile et le diméthylamino propionitrile.

De même nous avons examiné les propriétés d'un seul élément des bis (amino) alcoyl phosphines et amino bis (alcoyl) phosphines (Tableau IX). La bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine et la diméthylamino diéthyl phosphine transforment relativement peu l'acrylonitrile (conversion 20 %), mais elles conduisent à des produits différents ; succinonitrile pour la première, méthylène glutaronitrile pour la seconde.

Deux tris (alcoyl phosphines ont été étudiées. Les tris (n-butyl) phosphine et tris (cyclohexyl) phosphine possèdent des propriétés similaires dans la mesure où elles transforment l'acrylonitrile principalement en méthylène glutaronitrile mais il existe des différences provenant de leur "efficacité", la première conduisant à 6 moles de dimère ramifié par mole de phosphine, la seconde à 12.

Enfin, nous avons examiné quelques arylphosphines. La triphényl phosphine a déjà été étudiée (23) dans des conditions opératoires voisines de celles du tableau IX ; ce composé transforme très lentement l'acrylonitrile (la conversion atteint quelques pour cents seulement après un temps de réaction de deux semaines) et donne en quantité équivalente le méthylène glutaronitrile et le dicyano-1,4 butène-1 cis, ce dernier donnant naissance à l'"hexamère". Dans nos tests, après un temps de réaction de 24 heures, nous n'avons décelé que des traces de produits de réaction. Une diphosphine riche en cycles aromatiques - l'éthylène bis (diphényl phosphine) a donné de meilleurs résultats. Bien que les rendements en produits identifiés soient faibles (6,3 %) pour une conversion de 8 %, il est possible de déterminer la répartition en produits formés au bout de 24 heures; le dimère ramifié représente 79 %,,le dicyano-1,4 butène-1 cis 8 % et l'"hexamère" 13 %.

Les propriétés des phosphines à l'égard de la dimérisation de l'acrylonitrile réalisée à 30 °C, en présence d'alcool t-butylique, apparaissent donc comme très diversifiées et il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à la transformation des acrylates de méthyle et d'éthyle.

Il apparait que la dimérisation des acrylates est plus sélective que celle de l'acrylonitrile (tableau X), les oligomères et les polymères sont en effet moins abondants et le dimère ramifié est le produit essentiel quelle que soit la nature de la phosphine.

Les tris (amino) phosphines transforment très peu l'acrylate de méthyle (tableau X). Si le premier terme de la série n'est pas réactif, le second la tris (diéthylamino) phosphine l'est un peu plus et la tris (di

TABLEAU VIII

COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES A L'EGARD DE LA DIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE

Température = 30°C ; échangeur de protons : alcool t-butylique ; durée de l'essai : 24 heures.
concentration en adiponitrile voisine de 0,15 mole l^{-1} (1,5)*

PHOSPHINE	$(R_2N)_3P$				$(R_2N)_2P$(Φ)					$R_2NP(Φ)_2$
SUBSTITUANT	CH_3-	nC_3H_7 -	n-C_4H_9	N-	CH_3-	C_2H_5-	n-C_3H_7 -	N-	ON-	CH_3-
volume ml.	77	64	64	64	84	84	84	84	84	64
[acétonitrile] mole l^{-1}.					9,05 (47)	9,05 (47)	9,05 (47)	6,8 (36)	9,05 (47)	3,0 (14,5)
[dioxanne-1,4] "	4,58 (39)*	1,8 (15)	1,8 (15)	1,8 (15)				1,4 (11)		
[t-BuOH] "	1,76 (16,5)	2,1 (20)	2,1 (20)	2,1 (20)	1,61 (15)	1,61 (15)	1,61 (15)	1,61 (15)	1,61 (15)	2,1 (20)
[ACN] "	5,87	9,4	9,4	9,4	5,38	5,38	5,38	5,38	5,38	9,5
[phosphine] "	0,07	0,05	0,04	0,055	0,05	0,05	0,05	0,045	0,05	0,07
Conversion %	14				60	100	100	100	10	4
Rendement MGN	0,07	0,06	0,1	0,05	22	44,2	47,7	29,7	5,5	0,1
% [DCN + SCN	1,56	0,24	0,5	0,5	1,6	0,9	1,1	0,9	0,5	0
["hexamère"					18,5	11	10,1	20,8	2,7	
"efficacité' de la phosphine (1)					12,5	25	27	18,5	3	
[aminopropionitrile] (2) mole l^{-1}.	0,008	0,006		0,022	0,03	0,01	non dosable	0,005	0,05	0,052

(1) L'"efficacité" est ici définie par le rapport $\frac{\text{mole de dimère ramifié}}{\text{mole de phosphine}}$ et représente le nombre de cycles réactionnels.

(2) La quantité d'aminopropionitrile formée, en général peu importante est donnée en mole.l^{-1} pour permettre la comparaison avec la concentration en phosphine.

* le nombre entre parenthèses représente le % en volume du composé considéré dans le mélange global.

TABLEAU IX. COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES A L'EGARD DE LA DIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE.

Température : 30°C. Echangeur de protons : alcool t. butylique. Durée de l'essai : 24 heures. [Adiponitrile] : 0,25 mole l^{-1} (1,5). *

PHOSPHINE	$(R_2N)_2$ P	R_2N PR_2	R_3 P		$(C_6H_5)_2$ P-CH_2-CH_2-P $(C_6H_5)_2$.
SUBSTITUANT	CH_3-	C_2H_5-	n-C_4H_9-	C_6H_5-	
Volume ml	64	84	67	66	41,5
[Acétonitrile] mole l^{-1}		9,0 (47)		4,7 (29)	
[Dioxanne] mole l^{-1}	3,7 (31) *		3,4 (28)		2,84 (24)
[t - Bu OH] mole l^{-1}	3,34 (31)	1,61 (15)	1,59 (15)	1,64 (15)	2,60 (24)
[ACN] mole l^{-1}	4,71	5,38	7,2	7,3	7,25
[Phosphine] mole l^{-1}	0,105	0,074	0,065	0,074	0,03
Conversion %	20	19	11,5	35	8
Rendement % MGN	1	6,3	10,2	25,5	5,0
Rendement % DCN + SCN	4,85	0,7	0,3	0	0,5
Rendement % Hexamère					0,8
"Efficacité" de la phosphine (1).	0,3	2,5	6	12,5	
[Aminopropionitrile] (2) mole 1-1.	0	0,020	0	0	0

(1) L'efficacité est ainsi définie par le rapport $\frac{\text{moles de dimère ramifié}}{\text{moles de phosphine.}}$ et représente le nombre de cycles réactionnels.

(2) La quantité d'aminopionitrile - en général faible - est donnée en mole 1-1 afin de permettre la comparaison avec la concentration en phosphine.

(*) Le nombre entre parenthèses représente le pourcentage en volume du composé considéré dans le mélange global.

n-butylamino) phosphine arrive à transformer 5 % du monomère en donnant exclusivement du méthylène glutarate de méthyle.

La bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine présente des propriétés voisines de celles de la tris (di n-butylamino) phosphine.

Les bis (amino) phényl phosphines transforment très bien l'acrylate de méthyle ; leur "efficacité" varie dans le même sens que les masses molaires ; ainsi, une mole de bis (diméthylamino) phényl phosphine conduit à 29 moles de dimère ramifié alors qu'une mole de bis (di n-propylamino) phényl phosphine conduit à 41 moles de dimère. Au cours de ces essais on détecte - par chromatographie en phase vapeur - peu de trimère de l'acrylate de méthyle.

Notre étude a porté également sur les tris (alcoyl) phosphines et principalement sur deux de ses représentants. L'"efficacité" de la tris (n-butyl) phosphine est supérieure à celle des tris (amino) phosphines mais reste faible (rendement en produits identifiés 18,5 %). Par contre, l'"efficacité" de la tris (cyclohexyl) phosphine est excellente et au moins égale à 49,5 et le rendement en méthylène glutarate de méthyle atteint 80 %.

Lors de la transformation de l'acrylate d'éthyle par les mêmes phosphines, nous obtenons peu de variations (tableau X) et les mêmes remarques s'imposent. Notons cependant que ce monomère présente une réactivité plus élevée que l'acrylate de méthyle et conduit à des rendements en dimère supérieurs.

b - A 90 °C et en présence d'hydroquinone

Dans les conditions opératoires décrites dans le tableau XI, on assiste en général à un nivellement des propriétés des phosphines ; tous ces composés présentent une certaine aptitude à transformer l'acrylonitrile et tendent à donner essentiellement du méthylène glutaronitrile parmi les produits dosés mais la polymérisation reste pratiquement la réaction principale malgré une très nette amélioration.

Ainsi les tris (amino) phosphines - peu réactives et donnant du succinonitrile lorsqu'on opère à 30 °C et en présence d'alcool t-butylique - donnent à 90 °C et en présence d'hydroquinone une bonne conversion et un rendement en dimère ramifié comparable à celui obtenu pour les bis (amino) phényl phosphines et tris (alcoyl) phosphines.

Dans une même famille d'aminophosphines, on note une variation continue des résultats expérimentaux obtenus pour les tris (dialcoylamino) phosphines et bis (dialcoylamino) phényl phosphines avec leur masse molaire. Les premiers termes de la série présentent l'efficacité la plus faible, ils donnent le maximum d'aminopropionitriles et conduisent à la formation la

plus forte d'oligomères et de polymères d'acrylonitrile.

Le nivellement des propriétés des phosphines observé lors de la transformation de l'acrylonitrile est encore plus marqué dans le cas de la dimérisation des acrylates de méthyle et d'éthyle et il devient difficile de distinguer les différents groupes de catalyseurs d'après les résultats expérimentaux (tableau XII). Les caractères généraux de la réaction sont les suivants : la transformation de l'acrylate de méthyle est toujours incomplète ce qui implique une limite dans l'efficacité de la phosphine, de plus, la conversion étant voisine de la valeur mesurée pour le rendement, il y a peu de réactions parasites d'oligomérisation et de polymérisation, enfin, le méthylène glutarate de méthyle ou d'éthyle est le seul dimère formé.

3-3. ETUDE CINETIQUE

Après avoir étudié l'influence des conditions opératoires sur la nature de la réaction, nous examinerons l'évolution de la transformation des dérivés acryliques au cours du temps, lorsqu'on opère en présence de catalyseurs possédant des propriétés bien définies. Le catalyseur doit répondre à deux exigences, d'une part, dimériser l'acrylonitrile avec une conversion élevée en un temps raisonnable, d'autre part, être bien défini c'est à dire pur. Ainsi les trois phosphines : tris (n-butyl) phosphine, tris (cyclohexyl) phosphine et bis (pipéridino) phényl phosphine transforment totalement le monomère dans les conditions de l'étude ; les deux dernières sont obtenues facilement pures avec un rendement de 70 à 80 % et la première existe dans le commerce et on peut la purifier facilement.

3-31. Etude sommaire des composantes de la réaction de dimérisation

En utilisant les catalyseurs cités ci-dessus, on étudie la disparition de l'acrylonitrile, la formation du méthylène glutaronitrile et éventuellement du dicyano-1,4 butène-1 cis, au cours du temps.

. Relation linéaire entre les concentrations d'acrylonitrile disparu et de méthylène glutaronitrile formé

Représentons graphiquement la concentration en dimère ramifié - notée $[MGN]_t$ - en fonction de la concentration stoechiométrique d'acrylonitrile disparue soit $1/2\{[ACN]_o - [ACN]_t\}$, ces valeurs étant obtenues pour divers temps de réaction (figures 1 et 2). En général, la linéarité est respectée jusqu'à un degré d'avancement de la réaction variable selon les essais mais pouvant atteindre 80 % ; au delà de cette limite le monomère disparait plus vite que n'apparait le dimère ramifié et la courbe représentative tend à s'incurver vers l'axe des abcisses ; la pente de la droite représentative est toujours inférieure à un du fait que la sélec-

TABLEAU X. COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES A L'EGARD DE LA DIMERISATION DES ACRYLATES DE METHYLE ET D'ETHYLE.

Température : 30°C. Echangeur de protons : alcool t. butylique. Temps de réaction : 24 heures.

Volume : 59 ml ; [t;BuOH] = 2,36 mole 1^{-1} soit 22 % du volume global ; [adiponitrile] = 0,745 mole 1^{-1}.
Soit 8,5 % ; (1) [acrylate de méthyle] = 7,5 mole 1^{-1} ; (2) [acrylate d'éthyle] = 6,25 mole 1^{-1}.

	PHOSPHINE	$(R_2N)_3P$			$(R_2N)_2P$⬡	$(R_2N)_2P$Φ				R_3P	
	SUBSTITUANT	CH_3-	C_2H_5-	$n\text{-}C_4H_9-$	CH_3-	CH_3-	C_2H_5-	$n\text{-}C_3H_7-$	⬡N	$n\text{-}C_4H_9-$	⬡-
	[phosphine] mole 1^{-1}	0,093	0,067	0,037	0,080	0,086	0,050	0,053	0,062	0,080	0,060
ACRYLATE DE METHYLE (1)	Conversion %		0,5	5	5	77,5	70	71,5	54	20	100
	Rendement % dimère ramifié	0,1	0,4	4,5	4,25	66,8	53,5	58	47,5	18,5	80
	Rendement % trimère ramifié		0	0	0	2,3	2	5	2,5	0	5
	"Efficacité" de la phosphine	0	0,2	4,5	2	29	41	41	30	9	49,5
ACRYLATE D'ETHYLE (2)	Conversion %		2	10	12			91	94	40	100
	Rendement % dimère ramifié	1,18	1,05	7,8	7,8	79	70	80,4	75,2	33,2	79,2
	Rendement % trimère ramifié			0	0	3,9	1,5	1,6	4,8	0	5,3
	"Efficacité" de la phosphine	0,4	0,5	6	3	29	44	48,5	40,5	13	41

TABLEAU XI. COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES A L'EGARD DE LA DIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE.

Température : 90°C. Echangeur de protons : hydroquinone. Temps de réaction : 3 heures.

Volume : 59 ml ; [dioxanne - 1,4] = 8,75 mole l^{-1} représentant 75 % du volume global ; [adiponitrile] = 0,235 mole l^{-1} soit 2,5 % volume ; [hydroquinone] = 0,15 mole l^{-1}. [acrylonitrile] = 3,05 mole l^{-1} ; [phosphine] = 0,05 mole l^{-1}.

PHOSPHINE	$(R_2N)_3P$			$(R_2N)_2P$⬡	$(R_2N)_2P$⬡				R_3P		$(Ar)_3P$
SUBSTITUANT	CH_3-	C_2H_5-	n-C_4H_9-	CH_3-	CH_3-	C_2H_5-	n-C_3H_7-	⬡	n-C_4H_9-	⬡	⬡
Conversion %	91	85,5	86,5	82	67	75	90,5	58,5	100	100	11
Rendement % MGN	21,2	37,4	44,6	39,2	27	35,2	51,9	25,2	24,4	48,5	0
Rendement % SCN	4,9	3,7	2,4	2,7	3,5	1,8	2,1	3,2	0,6	0	0
"Efficacité"de la phosphine.	6,5	11,5	15	12,5	7	11,5	15,5	8	8	15,5	0
[Aminopropionitrile] mole l^{-1}.	0,017	0,010	0,008	0,017	0,054	0,008	0,007	0,046	0	0	0

TABLEAU XII. COMPARAISON DES PROPRIETES DES PHOSPHINES A L'EGARD DE LA DIMERISATION DES ACRYLATES DE METHYLE ET D'ETHYLE.

Température : 90°C. Echangeur de protons : hydroquinone. Temps de réaction : 3 heures.
Volume : 59 ml ; [dioxanne - 1,4] = (1) 8 mole 1^{-1} représentant 68 % du volume global.
(2) 7,35 mole 1^{-1} soit 62,5 % en volume.
[Adiponitrile] = 0,235 mole 1^{-1} soit 2,5 % en volume ; [hydroquinone] = 0,15 mole 1^{-1} ;
[Acrylate de méthyle ou d'éthyle] = 3 mole 1^{-1} ; [phosphine] = 0,05 mole 1^{-1}.

	PHOSPHINE	$(R_2N)_3P$			$(R_2N)_2P$(ℓ)			R_3P		$(Ar)_3P$
	SUBSTITUANT	CH_3-	C_2H_5-	n-C_4H_9-	C_2H_5-	n-C_3H_7-		n-C_4H_9-		(ℓ)
ACRYLATE DE METHYLE (1)	Conversion %	46	31	46,5	52,5	55,5	23	27	46	0
	Rendement % dimère ramifié	8,6	22,2	37,0	31	23,8	13,8	17,3	35,5	
	Rendement % trimère ramifié	0	0	0	0,9	0,7	0,7	0	0	
	"Efficacité"de la phosphine	2,5	6,5	11	9,5	7,5	4,5	5	10,5	
ACRYLATE D'ETHYLE (2)	Conversion %	20,5						22,7	72	0
	Rendement % dimère ramifié	16,1			39,2	34,3		20,8	43	
	Rendement % trimère ramifié	0			0,8	0,7		0	0	
	"Efficacité"de la phosphine	5			12	10,5		6	13	

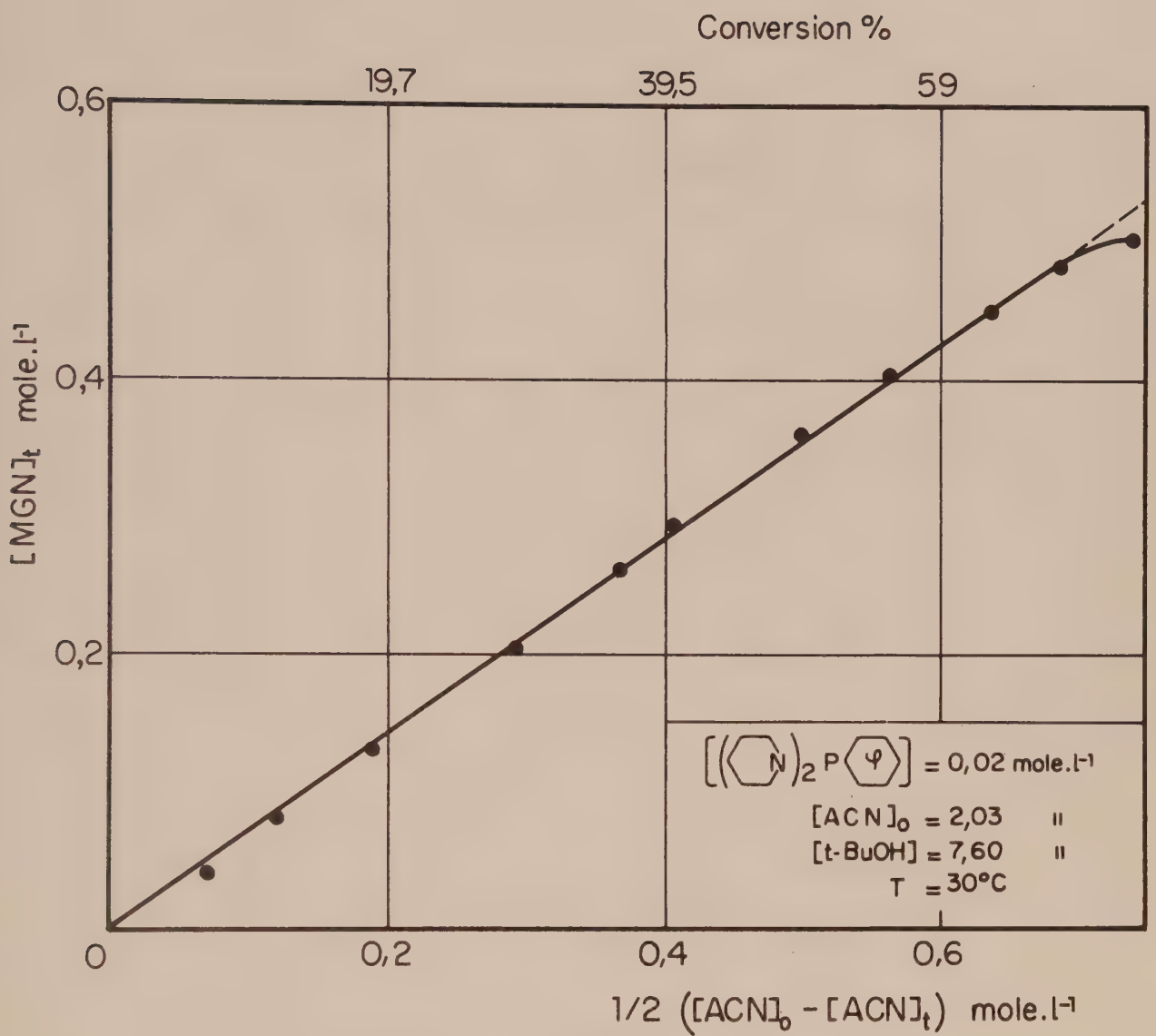


Fig. 1.

Comparaison entre les concentrations en méthylène glutaronitrile formé et en acrylonitrile disparu.

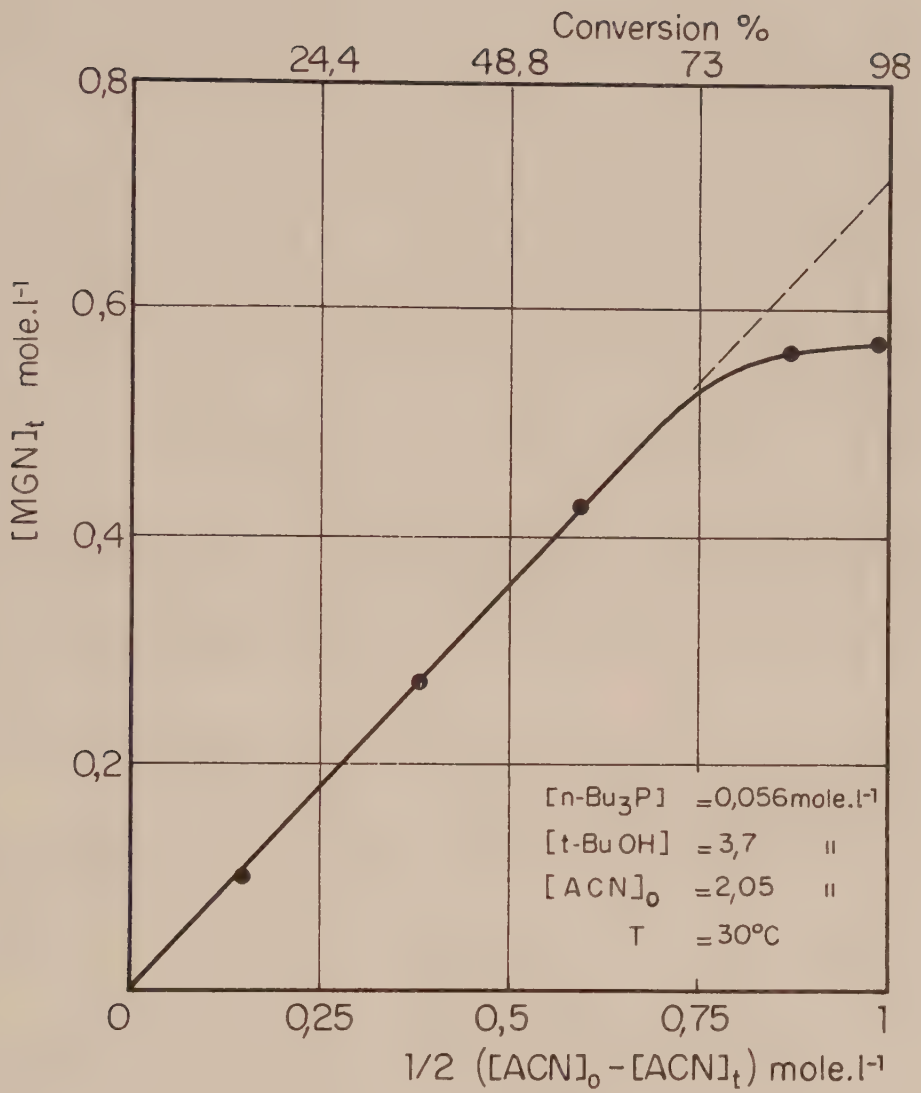


Fig. 2

Comparaison entre les concentrations en méthylène glutaronitrile formé et en acrylonitrile disparu.

tivité en méthylène glutaronitrile n'est jamais totale.

. Relation linéaire entre les concentrations des dimères ramifié et linéaire

En présence de bis (pipéridino) phényl phosphine le dimère linéaire se forme en quantité suffisante pour permettre son dosage,alors que le succinonitrile reste négligeable. On observe alors une relation linéaire entre les concentrations en dimère ramifié et en dimère linéaire (notée $[DCN]_t$), mesurées au bout du même temps t. Cette relation est vérifiée jusqu'à un degré d'avancement de la réaction variant entre 30 et 60 % selon les essais ; ensuite la proportion de dicyano-1,4 butène-1 cis diminue (fig. 3).

A partir de ce résultat et sachant qu'avec cette même phosphine la quantité de dimère ramifié varie linéairement avec celle de monomère disparu (fig. 1) - jusqu'à un degré d'avancement variable selon les essais - on peut conclure que la formation des dimères d'acrylonitrile et de l'ensemble des autres produits de réaction (oligomères et polymères) a lieu selon des voies parallèles régies par une même loi cinétique à une constante près. Dans cette zone d'évolution, on peut effectuer l'étude cinétique en dosant indifféremment l'un quelconque des produits parallèles. On accèdera, de cette façon, directement à l'ordre correct de la réaction mais pour la détermination de la constante de vitesse globale de réaction, il faudra tenir compte de la sélectivité du produit choisi comme indicateur de vitesse.

A mesure que la conversion devient plus grande, les réactionsparallèles de formation des dimères sont suivies de réactions consécutives : formation d'"hexamère" à partir du dimère linéaire et formation d'oligomères à partir de dimère ramifié comme le montrent les courbures des graphes d'évolution comparée des produits.

3-32. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport au monomère

Les résultats expérimentaux vérifient graphiquement l'expression intégrée d'ordre deux [1] jusqu'à des degrés d'avancement de la réaction de 55 à 95 % suivant les essais.

$$\frac{1}{[ACN]_t} = \frac{1}{[ACN]_o} + k.t \qquad [1]$$

Les graphes 4 et 5 obtenus avec la bis (piperidino) phényl phosphine et la tris (n-butyl) phosphine illustrent cette conclusion.

Au delà de la zone limite de conversion indiquée, en général la constante de vitesse augmente. On a cependant aussi observé, mais plus rarement une diminution de la vitesse, en particulier lorsqu'on opère en pré-

sence d'eau, et, même parfois un arrêt de la réaction. On peut attribuer ce freinage de la dimérisation à une inhibition de la phosphine qui forme un complexe inactif avec l'eau selon une cinétique qui se superpose à celle de la réaction étudiée.

Il est plus difficile de se prononcer sur l'origine de la dérive positive de la constante d'ordre deux que l'on observe plus couramment. Il peut s'agir en premier lieu d'un changement d'ordre de la réaction, c'est à dire que dans le domaine des faibles concentrations en acrylonitrile l'ordre deviendrait inférieur à deux. Au vu du schéma réactionnel le plus probable, qui sera dégagé de cette étude dans la conclusion, un ordre inférieur à deux par rapport à l'acrylonitrile peut effectivement être envisagé mais devrait se produire dans le domaine des fortes concentrations. Il n'est donc pas possible de le retenir ici pour rendre compte de l'augmentation de la constante de vitesse observée. Celle-ci est sans doute attribuable aux réactions consécutives soit de cyanoéthylation du dimère linéaire soit de polymérisation qui consomment beaucoup de moles d'acrylonitrile dans des processus probablement plus rapides que ceux correspondant à la formation de dimères.

La constante d'ordre deux sera utilisée comme paramètre de mesure pour étudier l'influence de divers facteurs sur la vitesse de dimérisation.

3-33. Influence de la concentration en alcool t-butylique

La concentration en alcool butylique tertiaire influe à la fois sur la vitesse de réaction et sur la sélectivité en produits formés (tableau XIII).

La constante globale de vitesse k, définie au paragraphe précédent, varie dans le même sens que la concentration en alcool et proportionnellement tant que la quantité d'alcool n'excède pas le seuil de 4 mole.l^{-1} (fig. 6). Malheureusement, on ne peut opérer à faible concentration d'alcool en raison des risques de polymérisation et des faibles vitesses de dimérisation observées dans ces conditions.

On note également que le rapport des concentrations en dimère ramifié et en dimère linéaire - mesurées lorsque ces deux variables sont proportionnelles - augmente linéairement avec la concentration en alcool (fig.7).

Ainsi l'alcool butylique tertiaire intervient dans l'équation de vitesse selon un ordre apparent égal à 1 tant que sa concentration reste inférieure à 4 mole.l^{-1} mais au delà apparait sans doute un effet de milieu important se traduisant par un ordre formellement supérieur à 1 ; l'alcool intervient en outre dans l'orientation préférentielle de la réaction vers le dimère ramifié.

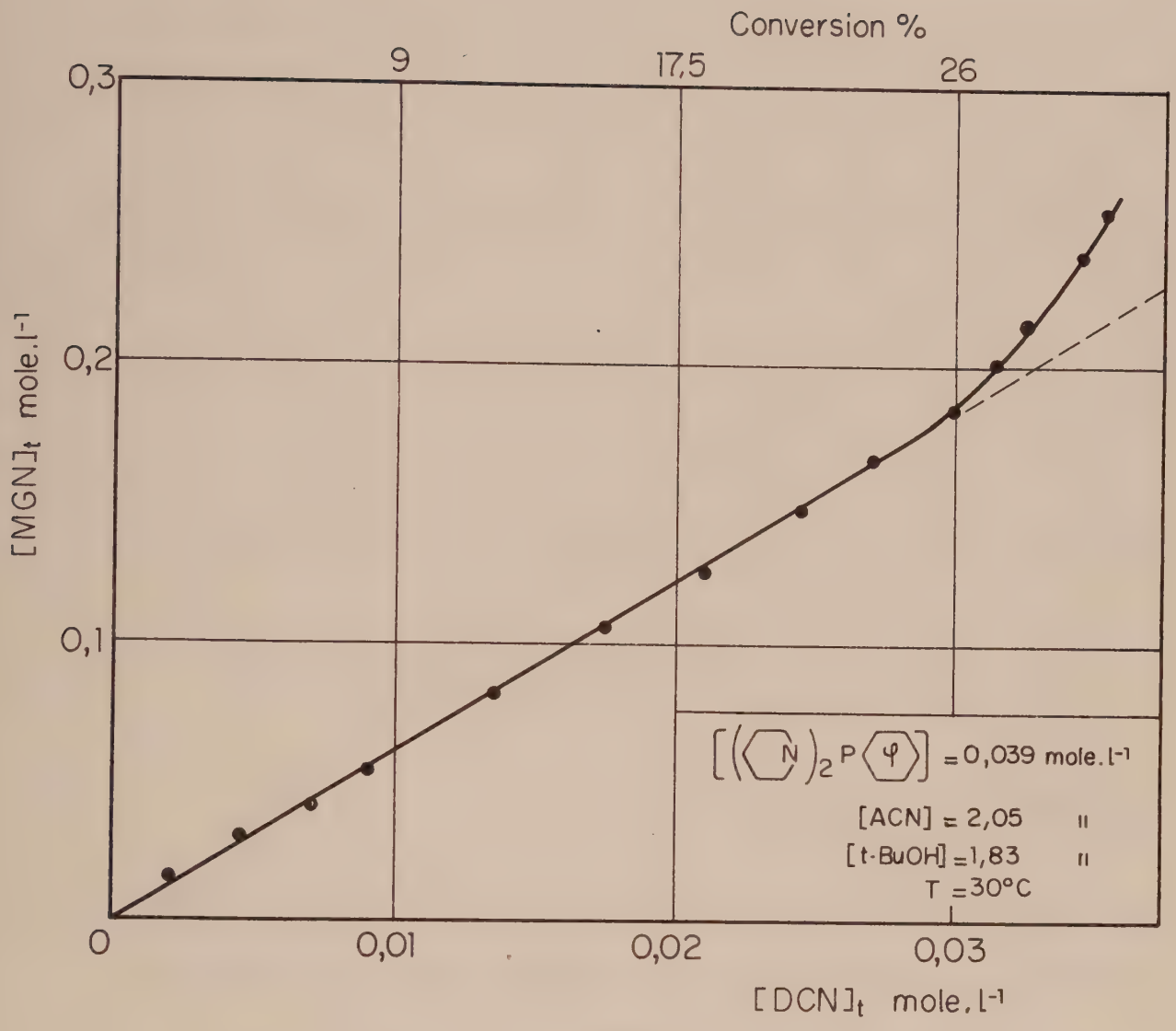


Fig. 3.

Comparaison entre les concentrations en méthylène glutaronitrile et en dicyano -1,4 butène - 1 cis.

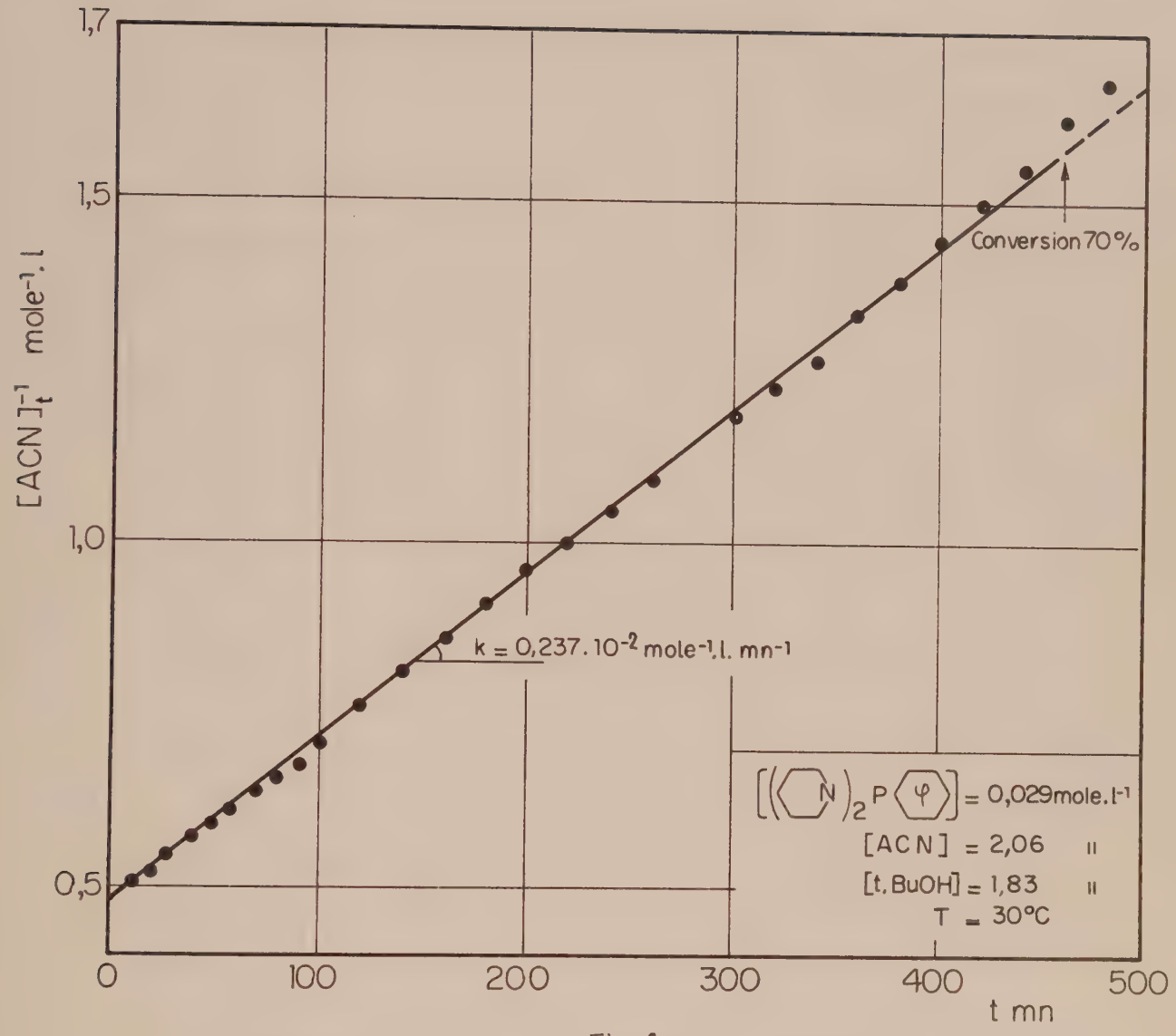


Fig.4

Vérification de l'ordre 2 relatif au monomère.
Détermination de la constante de vitesse globale k.

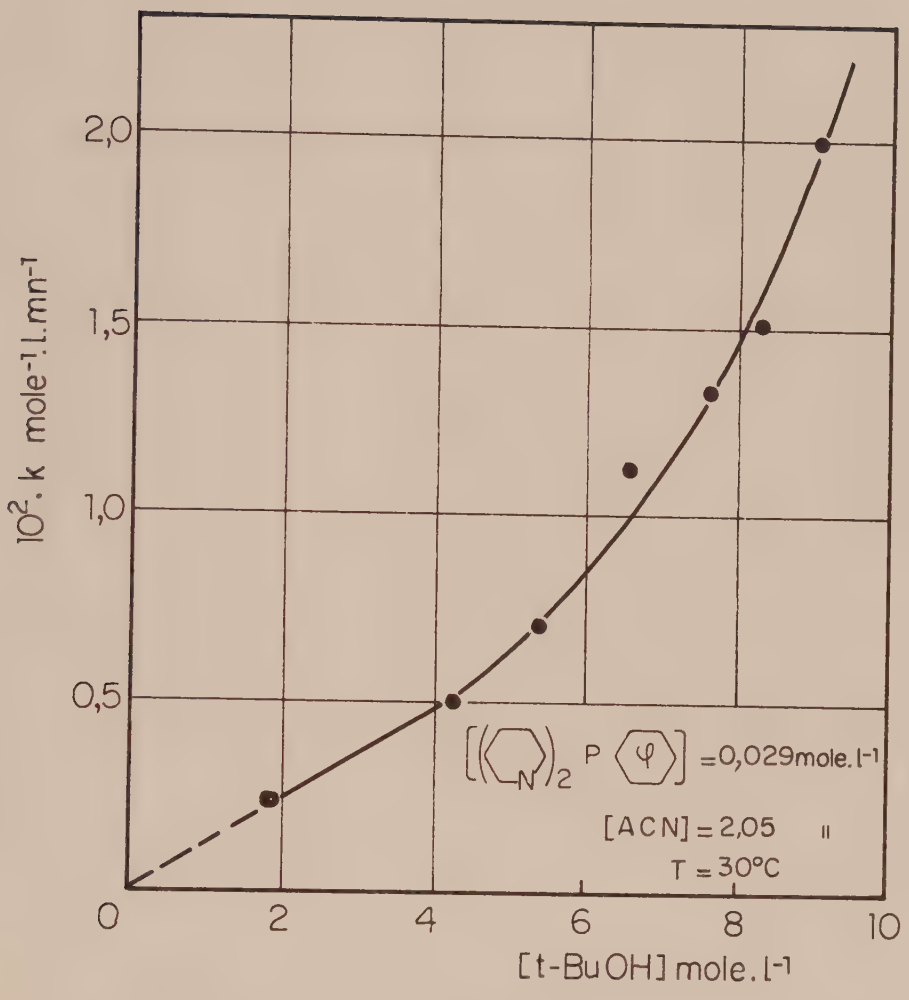


Fig. 6.

Influence de la concentration en alcool sur la vitesse de dimérisation.

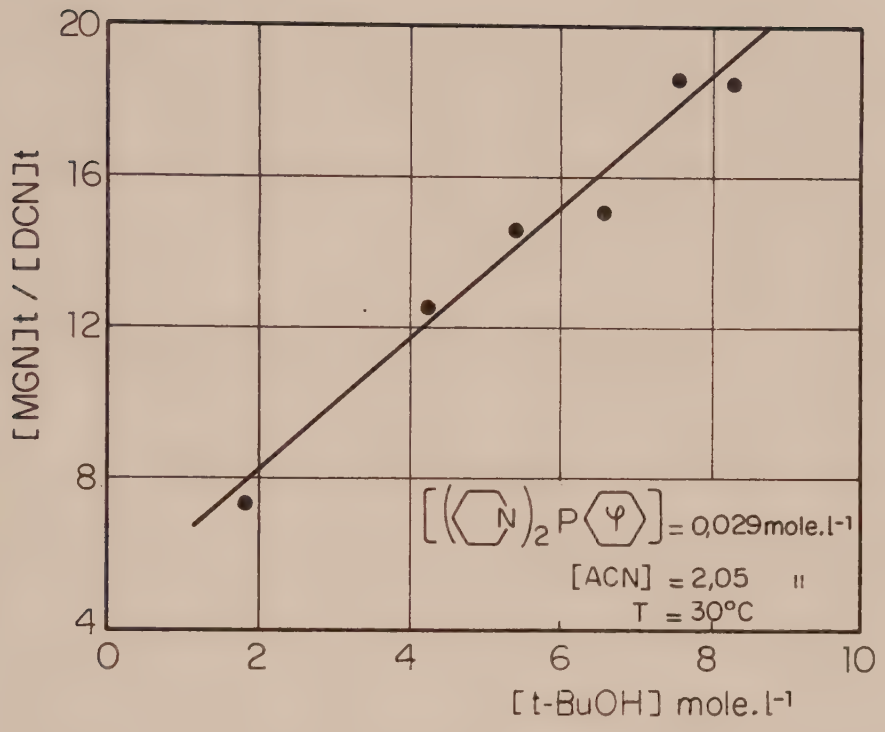


Fig. 7.

Influence de la concentration en alcool sur la sélectivité relative.

TABLEAU XIII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ALCOOL SUR LA VITESSE DE REACTION ET LA SELECTIVITE RELATIVE EN DIMERE

$\left[(\bigcirc N)_2\ P\ \textcircled{\varphi}\right]$ = 0,029 mole.l^{-1} ; $\left[ACN\right]$ = 2,05 mole.l^{-1} ; T = 30 °C

$\left[t\text{-}BuOH\right]$ mole.l^{-1}	10^2 k mole^{-1}.l.mn^{-1}	$\frac{\left[MGN\right]_t}{\left[DCN\right]_t}$
1,83	0,24	7,3
4,21	0,50	12,5
5,33	0,70	14,5
6,59	1,12	15
7,60	1,32	18,5
8,25	1,50	18,5
9,02	2	

3-34. Influence de la concentration en phosphine

Les constantes globales k et les vitesses initiales de dimérisation, mesurées en fonction de la concentration en bis (pipéridino) phényl phosphine et rassemblées dans le tableau XIV donnent lieu aux remarques suivantes : la constante globale de vitesse k augmente linéairement avec la concentration en phosphine (fig. 8). En outre, les vitesses initiales de formation des dimères linéaire et ramifié - notées v_i^{DCN} et v_i^{MGN} - suivent également cette loi (fig. 9) ce qui implique que l'accroissement de la concentration en phosphine ne favorise pas plus la formation d'un dimère que celle de l'autre.

Il apparaît que les graphes de ces fonctions ne passent pas par l'origine des coordonnées : la vitesse cesse d'être mesurable dès que l'on opère en présence d'une concentration en phosphine inférieure à 10 millimoles par litre. Or ces quantités sont du même ordre de grandeur que celles d'hydroquinone présentes dans le milieu réactionnel et provenant de la stabilisation du monomère (0,5 % en masse). Il est donc probable que des interactions du même type que celles qui sont citées dans le chapitre 3-2. se produisent et désactivent ainsi la quantité de phosphine correspondante.

3-35. Influence de la température - Détermination de l'énergie d'activation

La constante de vitesse de dimérisation de l'acrylonitrile en présence de tris (n-butyl) phosphine a été mesurée à plusieurs températures comprises entre 11 et 41 °C (tableau XV). La relation d'Arrhenius est vérifiée (fig. 10) et permet de déterminer une énergie d'activation de 7 kcal.mole^{-1} ; on mesure une valeur voisine lorsque le catalyseur est la bis (pipéridino) phényl phosphine.

TABLEAU XV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE TRANSFORMATION DE L'ACRYLONITRILE

$[n - Bu_3P]$ = 0,059 mole.l^{-1} ; $[t\text{-BuOH}]$ = 3,7 mole.l^{-1} ;
$[ACN]$ = 2,05 mole.l^{-1}

t °C	T °K	$\frac{10^3}{T\ °K}$	10^2 k mole.$^{-1}$ l.mn^{-1}	2 + log k
11	284	3,521	6	0,778
21	294	3,401	10,9	1,038
31	304	3,290	15	1,176
41	314	3,185	21	1,322

On note une certaine courbure dans le graphique d'Arrhenius qui peut être due à une augmentation de la proportion de méthylène glutaronitrile quand la température croît et on verra à propos de la discussion du schéma réactionnel qu'il est possible de rendre compte de cette variation. En ce qui concerne le graphe d'Arrhénius , on conçoit que la constante de vitesse globale utilisée se présentant comme une somme d'exponentielles relatives à chacune des réactions concurrentes n'obéit pas à la loi d'Arrhénius d'où la courbure observée.

3-4. ETUDE D'EFFETS ISOTOPIQUES

Les études cinétiques ont montré l'influence favorable de l'agent échangeur de protons - l'alcool butylique tertiaire - sur la vitesse de réaction. Nous avons voulu préciser son rôle en effectuant les essais en présence d'un alcool tertiaire - deutéré sur la fonction hydroxyle - et en suivant le deutérium dans les produits de réaction de l'acrylonitrile d'une part, de l'acrylate de méthyle d'autre part.

TABLEAU XIV

Influence de la concentration en phosphine

1. sur la vitesse de disparition de l'acrylonitrile
2. sur les vitesses initiales de formation des dimères linéaire et ramifié

1 - [t.Bu OH] = 7,6 mole.l^{-1} ; [ACN] = 2,05 mole.l^{-1} ; T = 30°C

$10^3[(\bigcirc\!\!\!\!\bigcirc_N)_2\ P\ \langle\!\!\bigcirc\!\!\rangle]$ mole.l^{-1}	$10^2.k$ mole.$^{-1}$.l.mn^{-1}
19	0,68
28	1,32
49	2,80

2-[t.BuOH] = 1,83 mole.l^{-1} ; [ACN] = 2,05 mole.l^{-1} ; T = 30°C

$10^3[(\bigcirc\!\!\!\!\bigcirc_N)_2\ P\ \langle\!\!\bigcirc\!\!\rangle]$ mole.l^{-1}	$10^2.V_i^{MGN}$ mole.$l^{-1}mn^{-1}$	$10^2.V_i^{DCN}$ mole.l^{-1}.mn^{-1}
29	0,153	0,025
39	0,215	0,035
48	0,275	0,042
58	0,350	0,055
78	0,560	0,082

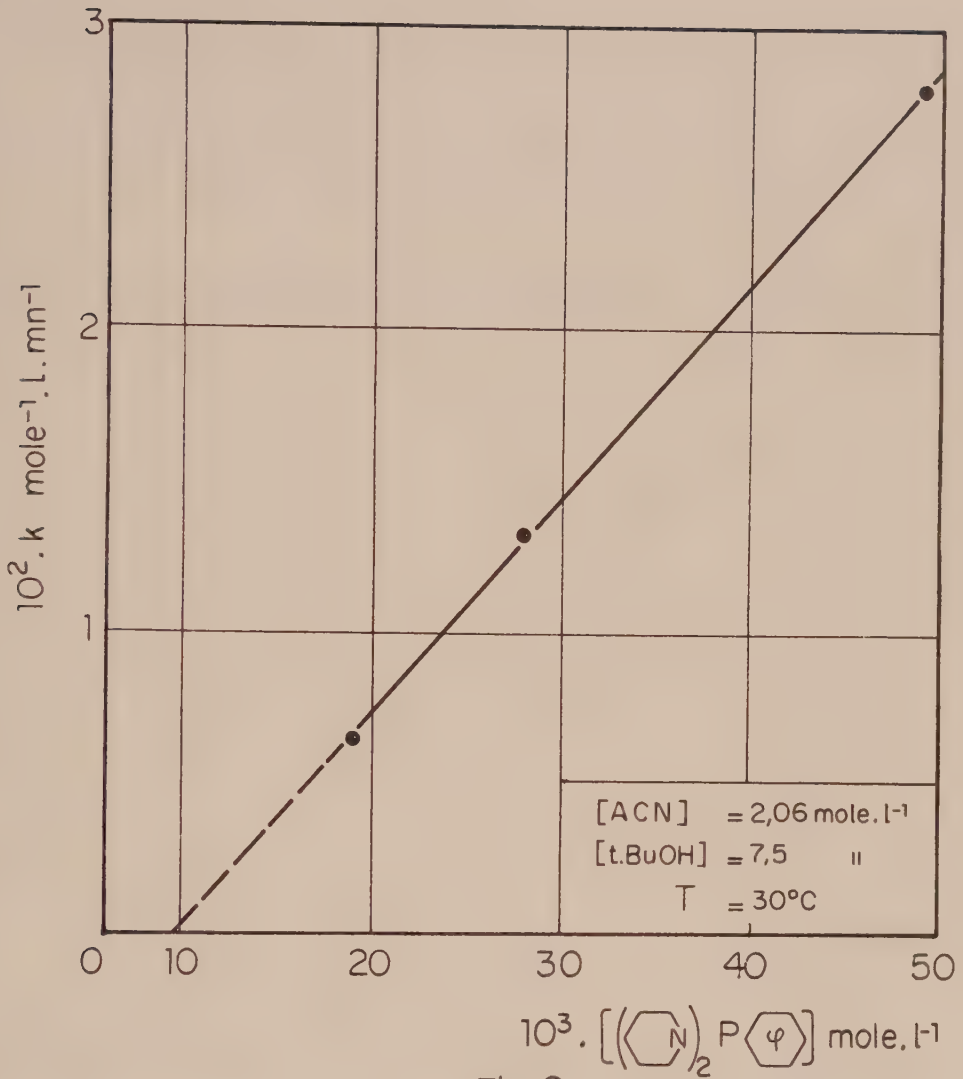


Fig. 8.

Influence de la concentration en phosphine sur la vitesse de réaction.

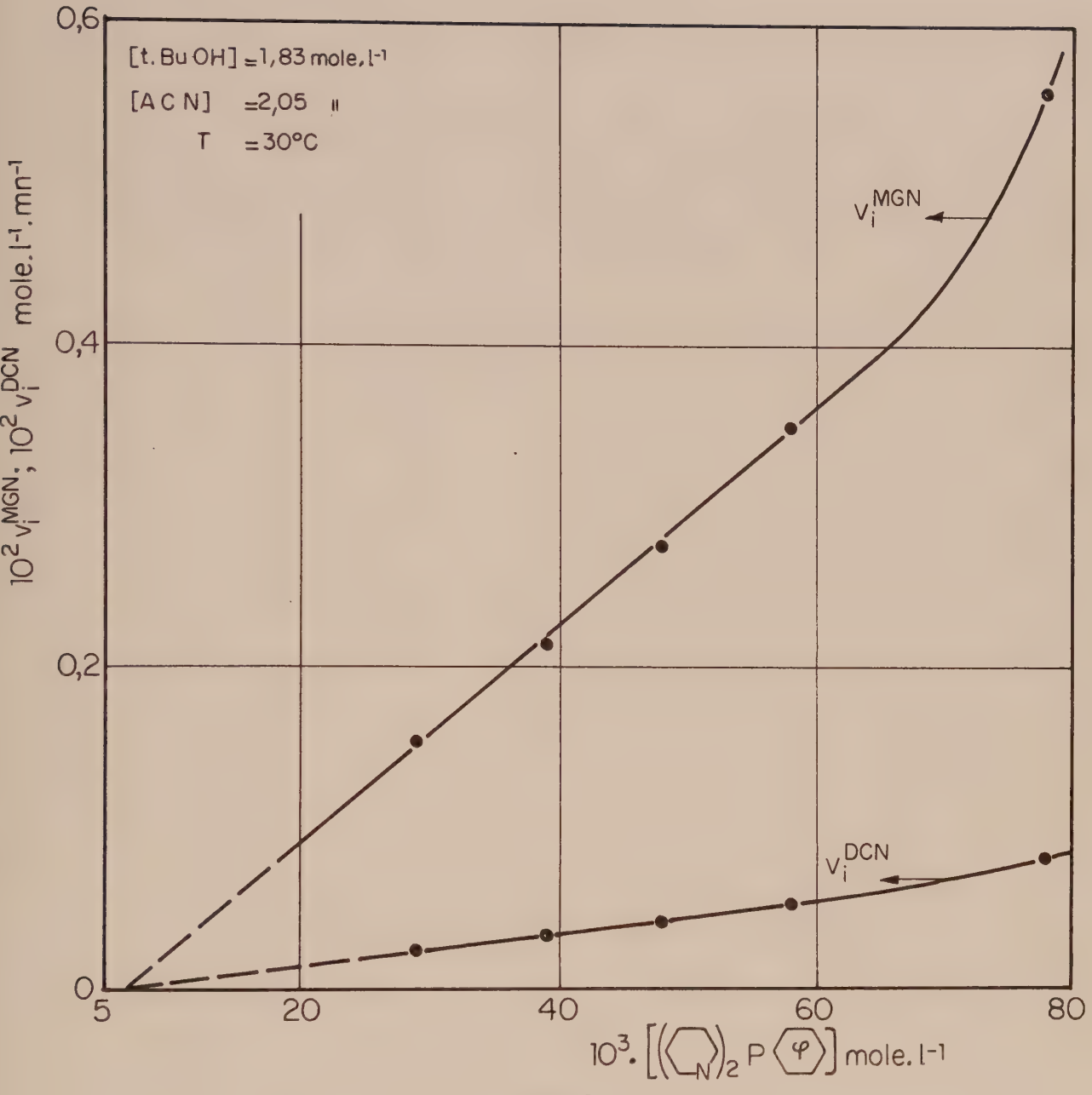


Fig. 9.

Evolution des vitesses initiales de formation des dimères linéaire et ramifié en fonction de la concentration en phosphine.

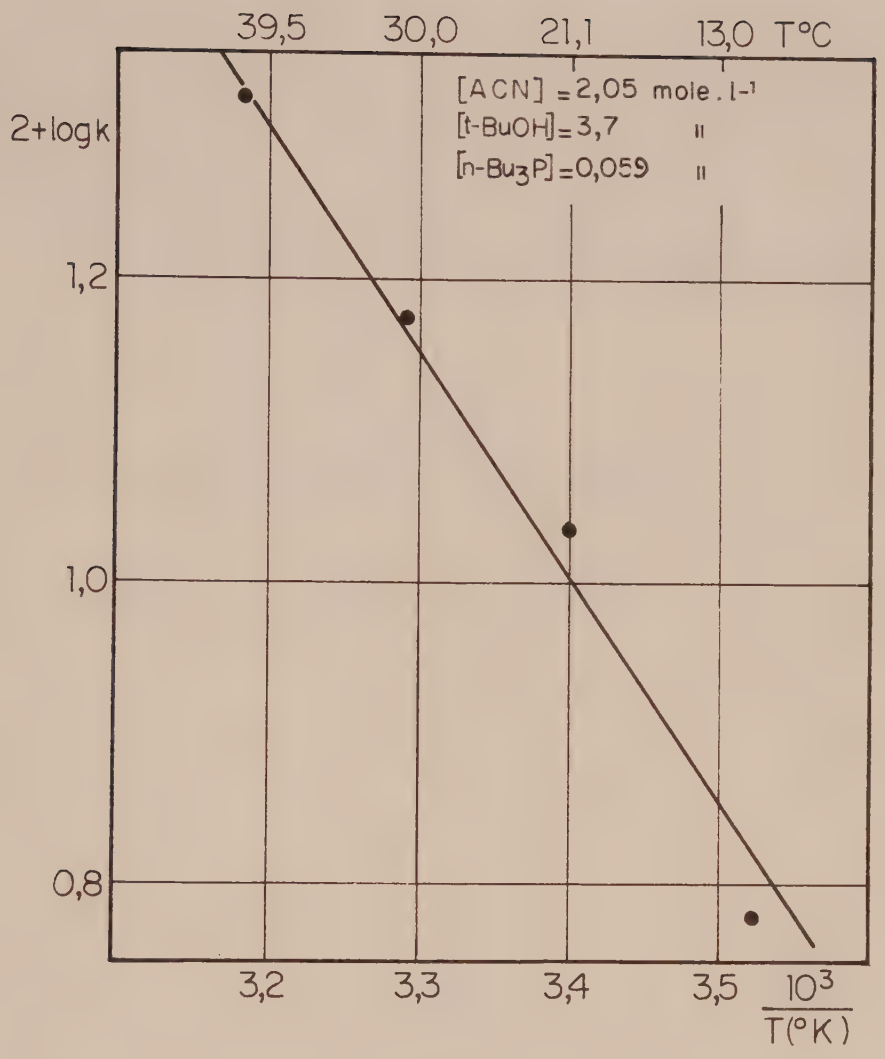


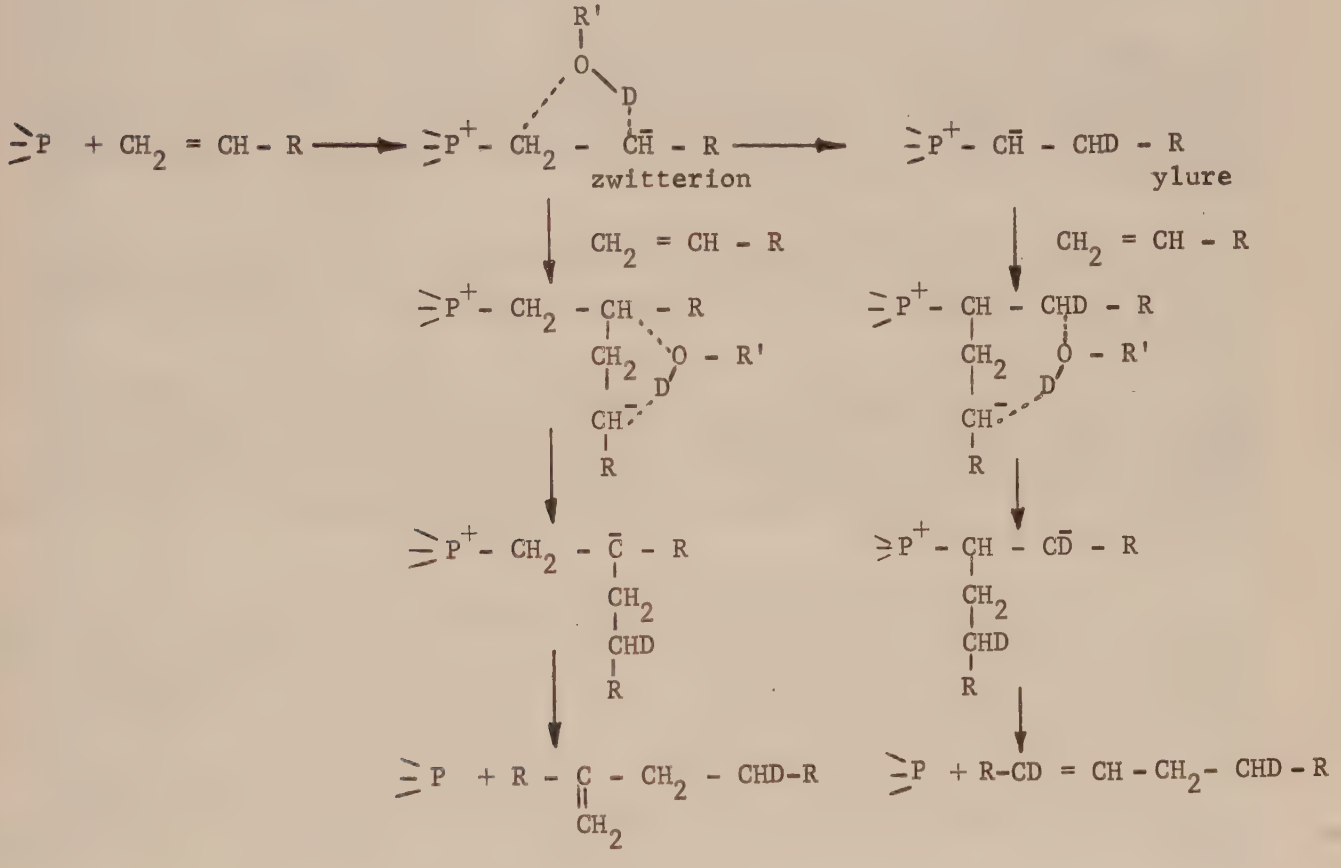
Fig. 10.

Détermination de l'énergie d'activation

Le schéma réactionnel envisagé par BAIZER (23) se résume ainsi : l'addition de la phosphine à l'acrylonitrile donne un zwitterion où la charge négative est en β du phosphore, lequel peut donner - après transfert de charges - un ylure où la charge négative est en α du phosphore. L'addition ultérieure d'une seconde molécule d'acrylonitrile sur ces deux formes conduit respectivement - après transfert de charges - aux dimères ramifié et linéaire de l'acrylonitrile.

En présence d'alcool deutéré, si ce dernier intervient dans le transfert de charges par échange de protons, il y aura fixation de deutérium lors du passage du zwitterion à l'ylure ainsi que dans la seconde étape de la dimérisation, après la fixation de la seconde molécule du monomère. En principe les échanges se feront deux fois pour l'obtention du dimère linéaire et une seule fois dans le cas de dimère ramifié.

L'action prévue de l'alcool est schématisée ci-après :



Pratiquement on a dû limiter l'étude au seul dimère ramifié, le dimère linéaire se formant en quantités trop faibles pour permettre son isolement puis son étude analytique. En premier lieu, nous étudierons la dimérisation de l'acrylonitrile en présence d'alcool tertiaire amylique deutéré puis nous étendrons l'étude à la dimérisation de l'acrylate de méthyle.

3-41. Dimérisation de l'acrylonitrile

Dans un appareillage permettant de travailler à température constante (30 °C) et sous atmosphère inerte, nous effectuons la réaction de dimérisation de l'acrylonitrile (2,3 mole.l^{-1}) par la bis (pipéridino) phényl phosphine (0,034 mole.l^{-1}) en présence d'alcool amylique tertiaire deutéré (5,1 mole.l^{-1}) et en solution dans le dioxanne (3,5 mole.l^{-1}).

La réaction évolue lentement et s'arrête lorsque 40 % du monomère ont disparu. La comparaison avec un essai similaire, mené en présence d'alcool non deutéré montre que le fait d'opérer en présence d'alcool deutéré entraîne une vitesse de réaction et une conversion plus faibles.

Le traitement du milieu réactionnel s'effectue de la façon suivante : on procède en premier lieu à une distillation sous vide afin de séparer la majeure partie des produits légers ; cette opération est suivie de chromatographies préparatives d'une part sur les fractions recueillies lors de la distillation - afin d'obtenir le monomère et l'alcool - d'autre part sur le résidu - pour isoler le dimère ramifié.

Les produits obtenus sont étudiés suivant diverses méthodes d'analyse qui permettent de détecter l'absence ou la présence de deutérium ; ce sont la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse et la spectrométrie infra-rouge.

L'étude de l'acrylonitrile récupéré est réalisée par RMN et spectrométrie de masse ; si la première méthode ne permet pas de détecter la présence de deutérium de façon certaine, par manque de sensibilité, la seconde indique la présence de molécules mono-, bi- et trideutérées dans des proportions voisines de 11,5 - 9 et 7 %.

L'étude du spectre de RMN du dimère ramifié isolé donne des renseignements qualitatifs. La comparaison du spectre de l'échantillon de dimère isolé ici avec celui préparé en milieu non deutéré montre que si la position des signaux est la même, leur intensité a varié. En admettant que l'intensité due aux protons de la chaine paraffinique soit conservée, on note que l'intensité des deux pics correspondant aux protons du méthylène oléfinique a diminué de façon nette et de la même valeur pour les deux signaux. Ce résultat implique la deutération partielle du méthylène oléfinique mais ne donne aucun autre renseignement.

Une étude complémentaire est effectuée par spectrométrie de masse. La comparaison du spectre de masse de l'échantillon de dimère isolé avec celui du méthylène glutaronitrile non deutéré met en évidence la présence de molécules trideutérées, bideutérées, monodeutérées et non deutérées dans les proportions respectives de 25, 50, 23, 2 %. Il n'est pas possible par contre de préciser la position du deutérium dans la molécule par l'étude de ses ions fragments.

En conclusion, les résultats provenant des deux méthodes d'analyse montrent que la molécule de méthylène glutaronitrile est en majeure partie deutérée sur le méthylène oléfinique mais qu'elle est également deutérée sur la chaîne carbonée - CH_2 - CH_2 - et ceci dans la proportion d'au moins 25 % (pourcentage de molécules trideutérées).

3-42. Dimérisation de l'acrylate de méthyle

Selon le mode opératoire décrit précédemment, on effectue à 30 °C le mélange : acrylate de méthyle (2,35 mole.l^{-1}), alcool t-amylique deutéré (6,85 mole.l^{-1}) et bis (diméthylamino) phényl phosphine (0,107 mole.l^{-1})

Bien que la réaction soit effectuée en l'absence de solvant, il est nécessaire d'ajouter une phosphine plus active - la bis (di n-propylamino) phényl phosphine (0,066 mole.l^{-1}) - et d'élever la température de réaction (90 °C) afin d'obtenir une transformation suffisante permettant l'isolement et l'étude du produit.

Nous avons isolé puis analysé d'une part le monomère et l'alcool d'autre part, le dimère.

Dans un but de contrôle, nous avons voulu vérifier que l'alcool t-amylique isolé dans cet essai contient de l'alcool non deutéré ; pour cela nous l'avons étudié en IR. En analysant les spectres IR de l'alcool t-amylique normal et de l'alcool deutéré, on trouve qu'ils présentent des différences (tableau XVI) dont les principales proviennent de l'influence du deutérium sur les vibrations inhérentes à la fonction alcool.

TABLEAU XVI

DONNEES SPECTROSCOPIQUES DANS L'INFRA - ROUGE

(appareil PERKIN ELMER modèle 21 - Nombre d'ondes en cm^{-1} - sans solvant)

Composé	ν(OH) élongation	ν(C-O) élongation et ν(O-H) déformation dans le plan
$(C_2H_5)\ (CH_3)_2\ C\ OH$	3 400	1170 1165 et 1385
$(C_2H_5)\ (CH_3)_2\ C\ OD$	2 500	1162 1370 et 1385

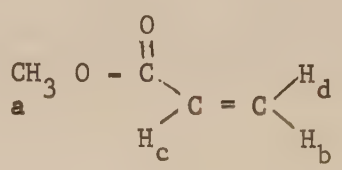
Si l'on compare le spectre IR de l'alcool isolé avec les spectres étudiés précédemment, on constate qu'il s'intercale parfaitement entre ces spectres extrêmes.

L'alcool est donc deutéré en partie, l'alcool tertioamylique de départ ayant échangé du deutérium contre de l'hydrogène avec le dimère d'acrylate de méthyle, et avec le monomère comme nous allons le voir ci-après.

L'acrylate de méthyle isolé est analysé en RMN et en IR.

La comparaison des spectres IR de l'acrylate de méthyle pur et de l'acrylate récupéré indique une faible diminution d'intensité de certains pics dans le spectre de ce dernier produit avec également apparition de nouvelles bandes décalées vers les faibles fréquences (les nouveaux pics les plus intenses apparaissent à 1595, 1360, 1250, 1130 et 755 cm^{-1}), ce qui correspond probablement à la substitution partielle de l'hydrogène par le deutérium.

L'étude par RMN confirme cette hypothèse de deutérium. Dans la formule de l'acrylate de méthyle



les protons de l'allyle n'ont pas les déplacements chimiques prévus : le proton d - en position cis par rapport au carbonyle - possède un signal plus fortement déplacé que celui du proton b - en position trans - et sa résonance interfère avec celle du proton c. Il n'est donc pas possible de préciser si la deutérisation se fait sur c ou d. La mesure des intégrations des signaux permet d'établir que le monomère est deutéré à 20 % sur le site b et à 30 % sur les sites c et d.

Le méthylène glutarate de méthyle est à son tour étudié en RMN et en IR.

Les spectres IR du dimère pur et du dimère isolé ne se recouvrent que partiellement. En effet, le pic situé à 1630 cm^{-1} correspondant à la fréquence du groupement méthylène $\succ C = CH_2$ est réduit fortement et il est remplacé par deux pics, l'un à 1615 cm^{-1} correspondant à $\succ C = CHD$, l'autre à 1600 cm^{-1} correspondant à $>C = CD_2$. L'analyse IR laisse donc prévoir que le méthylène glutarate de méthyle est deutéré sur le méthylène oléfinique.

En RMN, les spectres du dimère non deutéré et du dimère examiné sont comparables du point de vue de la position des pics, les différences provenant seulement de leur intensité. En prenant comme référence le signal dû aux protons du méthyle de la fonction ester, on effectue la mesure de l'écart entre la surface lue et la surface théorique. Le résultat indique la présence de deutération à 85 % sur le méthylène oléfinique et à 28 % sur les méthylènes paraffiniques.

Les résultats d'analyse par IR et RMN du dimère concordent et se complètent. Ils sont en outre similaires à ceux que nous avions obtenus pour le méthylène glutaronitrile.

Rappelons les principaux résultats de cette étude d'effets isotopiques. Vitesse de réaction faible lors de la dimérisation de l'acrylonitrile, réaction nécessitant une température élevée pour sa mise en oeuvre dans le cas de l'acrylate de méthyle, tels sont les effets cinétiques observés lorsque la réaction est effectuée en présence d'alcool t-amylique deutéré.

En outre, on a montré que l'alcool deutéré effectuait des échanges : l'alcool deutéré est transformé partiellement en alcool normal et on retrouve le deutérium dans l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle et leurs dimères. Nous avons montré également que le deutérium se fixait certes sur la chaîne paraffinique mais préférentiellement sur le groupement méthylénique des dimères ramifiés.

4 - DISCUSSION DES RESULTATS - SCHEMAS REACTIONNELS DES REACTIONS DES DERIVES ACRYLIQUES EN PRESENCE DE PHOSPHINES

Nous discuterons les principaux résultats expérimentaux afin d'essayer de rendre compte des phénomènes observés et d'aboutir à l'établissement du schéma réactionnel.

Avant toute chose, il y a lieu de souligner que c'est la nature de l'agent échangeur de protons qui conditionne l'évolution de la réaction de dimérisation. Les composés étudiés possèdent des propriétés bien différenciées qui sont essentiellement liées à leur "acidité". Le triphénylméthane est un agent trop peu protolytique pour permettre l'évolution complète de la dimérisation et la conversion reste faible même en opérant à température élevée. L'hydroquinone par contre est un agent protolytique trop puissant : à la température ordinaire ce composé neutralise la phosphine et joue le rôle d'un inhibiteur et la réaction ne doit son démarrage qu'à l'élévation de température. Enfin, les alcools tertaires, et en particulier l'alcool butylique tertiaire, qui présentent une "acidité" intermédiaire, permettent la dimérisation dès la température ordinaire et ceci pour de nombreuses phosphines.

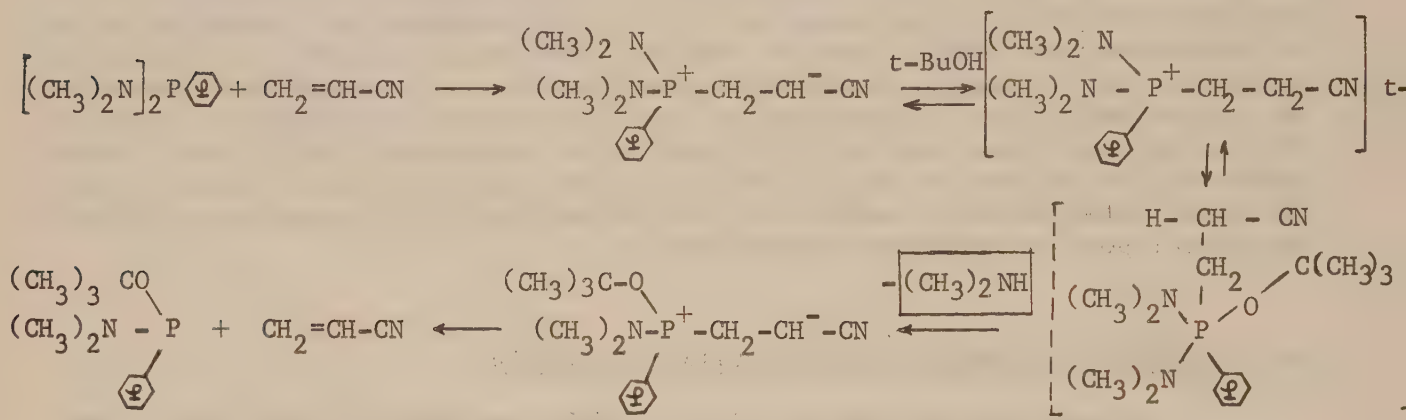
4-1. SCHEMAS DE FORMATION DES PRODUITS SECONDAIRES

On examinera en premier lieu le schéma de formation des produits secondaires dont la présence en faible quantité correspond à une réduction d'activité du catalyseur ; il s'agit du succinonitrile et des aminopropionitriles, composés qui, à notre connaissance, n'ont jamais été mentionnés à l'occasion de travaux portant sur la dimérisation des dérivés acryliques.

4-11. Aminopropionitriles

Nous avons admis que les aminopropionitriles étaient obtenus par addition sur le monomère d'une amine provenant de la décomposition de la phosphine. Si l'étape d'addition a été vérifiée expérimentalement, on en est réduit aux hypothèses pour expliquer l'étape de décomposition. Les résultats expérimentaux montrent le rôle important de l'agent échangeur de protons et on pourrait envisager une réaction directe entre ce dernier et la phosphine. Effectivement la réaction d'alcoolyse partielle de la tris (diméthylamino) phosphine par l'alcool butylique tertiaire se produit dans des conditions opératoires particulièrement favorables (réactifs purs à reflux soit environ : 100 °C) (42) et, bien qu'ici la phosphine soit diluée et la température de réaction plus basse, on ne peut écarter totalement la possibilité d'une telle alcoolyse partielle. Cependant cette réaction n'a lieu dans des conditions assez sévères d'ailleurs, que pour

les premiers termes des tris (amino) phosphines (substituant $-C_2H_5$ ou mieux $-CH_3$) (58) et elle devient négligeable pour la tris (N-pipéridino) phosphine (34) ; de même il ne semble pas que des phosphines présentant une densité électronique sur le phosphore plus faible (cas des bis (amino) phényl phosphines) puissent être alcoolysées facilement par le butanol tertiaire. Or, la présence d'aminopropionitriles observée dans cette étude, quelle que soit la phosphine, est quasi générale et nous devons rechercher l'attaque de l'alcool au niveau de produits d'addition de la phosphine et de l'acrylonitrile. A ce stade on envisage un intermédiaire hypothétique où le phosphore est pentasubstitué et dont la décomposition peut s'effectuer de deux manières : soit par départ d'amine jouant un rôle identique à celui de l'alcool et donnant un zwitterion instable qui conduit à l'acrylonitrile et à la (diméthylamino) tertio-butoxy phényl phosphine inactive au départ de bis (diméthylamino) phényl phosphine. L'acrylonitrile capte alors l'amine libérée et donne la diméthylaminopropionitrile.



On peut envisager que ce schéma se conserve lorsque l'échangeur de protons devient l'hydroquinone et le monomère l'acrylate de méthyle ou d'éthyle.

4-12. Succinonitrile

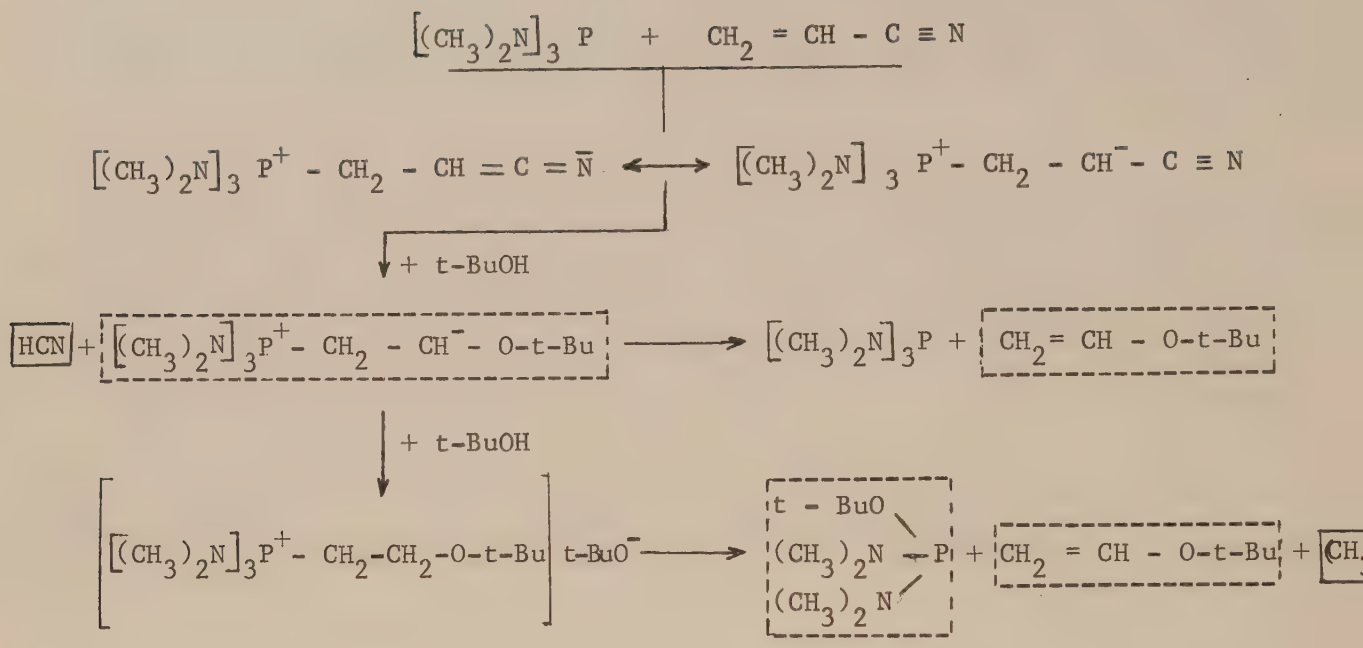
Nous avons longtemps confondu le succinonitrile avec le dicyano-1,4 butène-1 cis et vu l'intérêt industriel de ce dernier, nous avons tenté d'améliorer son rendement. C'est en présence de tris (diméthylamino) phosphine et de bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine, dont la densité électronique sur le phosphore est la plus élevée qu'il se forme le mieux. Mais l'étude des autres paramètres de la réaction, qu'il s'agisse de la température, de l'échangeur de protons, du solvant etc..., n'apporte pas d'améliorations. La concentration de succinonitrile est liée uniquement à la concentration en

phosphine ; leurs variations sont proportionnelles, le rapport molaire succinonitrile obtenu sur phosphine engagée étant voisin de un. Cette confusion paraît exister également dans le brevet français 1 519 376 émis par la société EI DU PONT DE NEMOURS étant donné que dans les conditions préconisées, nous n'avons pas obtenu le dicyano-1,4 butène-1 cis attendu mais bien le succinonitrile.

Un mode de formation possible de ce composé est l'addition stoechiométrique d'acide cyanhydrique sur l'acrylonitrile. En effet, nous avons pu réaliser cette réaction dans les conditions type de la dimérisation. En outre, nous avons pu détecter la présence d'acide cyanhydrique en phase gazeuse dans certaines conditions particulières ; dans ces essais les solvants - nitrométhane, nitroéthane, nitropropane mal choisis puisqu'ils réagissaient rapidement avec la totalité du monomère par cyanoéthylation - autorisaient du moins l'existence sous forme libre d'acide cyanhydrique dissous. Seule la formation transitoire de ce dernier pose des problèmes et sur ses origines on ne peut qu'émettre des hypothèses dont la plus probable semble être la décomposition du produit de fixation de l'acrylonitrile sur la phosphine. Comme dans le cas envisagé par HORNER et KLUPPEL (56) pour les zwitterions d'α-cyano acrylonitriles β substitués, ce zwitterion peut présenter deux structures de résonance

$$- \bar{C}H - C \equiv N \longleftrightarrow - CH = C = \bar{N}$$

dont le"poids" de l'"aciforme", c'est à dire avec la charge négative située sur l'atome d'azote est d'autant plus important que la phosphine est plus nucléophile. Dans cette ligne,au départ de la tris (diméthylamino) phosphine, le zwitterion peut subir une attaque de l'alcool avec libération d'acide cyanhydrique et formation d'un composé intermédiaire dont les produits de réaction peuvent être envisagés. En premier lieu, il est susceptible de libérer un éther vinylique - facilement polymérisable - et la phosphine de départ, mais dans ce cas on n'explique pas le défaut de pouvoir catalytique de la phosphine. Il est donc nécessaire d'envisager l'addition d'une seconde molécule d'alcool conduisant cette fois à un ion phosphonium puis à un dérivé pentavalent du phosphore hypothétique, analogue à celui que nous avons vu à propos de la formation des aminopropionitriles, mais où la fonction nitrile est substituée par le groupement tertiobutoxyle. La décomposition de cet intermédiaire par le même processus que celui évoqué précédemment peut donc conduire à la bis (diméthylamino) t-butoxy phosphine avec libération d'éther vinylique et de diméthylamine.



Mis à part le diméthyl aminopropionitrile formé par addition de diméthylamine sur l'acrylonitrile, les autres produits attendus n'ont pu être identifiés en raison de la complexité du milieu.

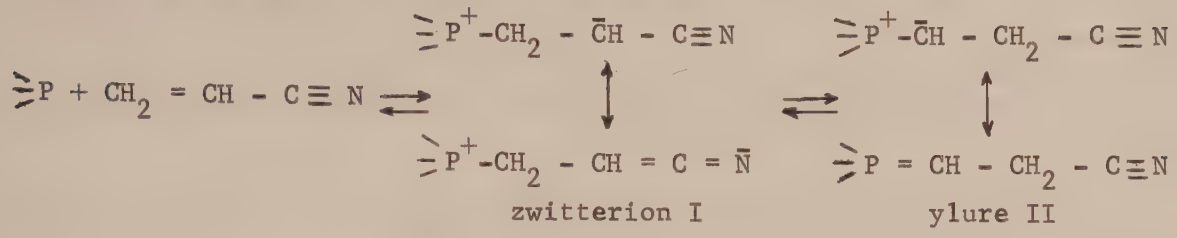
4-2. SCHEMA REACTIONNEL DE LA REACTION DE DIMERISATION

Nous venons d'examiner deux types de réactions secondaires prenant très probablement effet sur les produits d'addition de la phosphine sur le monomère ; ces mêmes composés commandent aussi la réaction principale c'est à dire l'orientation de la dimérisation vers le dimère ramifié ou le dimère linéaire.

4-21. Etude des principaux facteurs responsables de l'orientation de la dimérisation

Dans la partie bibliographique, nous avons reporté - et ceci est confirmé par d'autres publications (48, 56, 57) - que l'addition d'une phosphine sur un monomère acrylique conduitau zwitterion (I) en équilibre

avec l'ylure (II) ou plutôt aux structures de résonance de chacune de ces paires d'ions



En outre, la présence de deutérium dans le monomère prouve la réversibilité de la réaction de formation du zwitterion à partir de la phosphine et du monomère acrylique. Si l'interconversion zwitterion-ylure est équilibrée et si ces deux formes dipolaires conduisent respectivement au dimère ramifié et au dimère linéaire, il est logique de relier en première analyse la position de l'équilibre envisagé à la répartition en dimère obtenue expérimentalement. Par ailleurs l'avancement de cet équilibre doit dépendre de la nature du substituant du monomère acrylique ainsi que du substituant de la phosphine et il doit être sensible à l'influence des conditions opératoires.

Une élévation de la température de réaction de l'acrylonitrile en présence de tris (amino) phosphines conduit à une augmentation de la proportion de méthylène glutaronitrile. On peut rendre compte de cette variation en faisant intervenir les équilibres examinés plus haut et en admettant que l'élévation de la température favorise le zwitterion (I) c'est à dire la paire d'ions où les charges sont les plus séparées. On peut y rattacher l'interprétation du nivellement des propriétés des phosphines observé lorsqu'on opère à 90 °C en présence d'hydroquinone sachant que le principal responsable n'est pas tant la substitution de l'alcool butylique tertiaire par l'hydroquinone que l'élévation de la température.

La substitution de l'acrylonitrile par un acrylate favorise également la formation du dimère ramifié. Comme le groupement ester possède une meilleure aptitude que le groupement nitrile à stabiliser un carbanion en α on comprend l'absence de dimère linéaire au départ d'acrylate de méthyle ou d'éthyle, observée quelle que soit la nature de la phosphine. Rappelons que cet argument a été invoqué par BAIZER (23) pour expliquer la formation unique de l'α-méthylène glutarate d'éthyle en présence de triphénylphosphine.

La dimérisation de l'acrylonitrile conduit à des produits de réaction qui varient en fonction de la densité électronique de l'aminophosphine utilisée ; ce paramètre croît à mesure que le nombre de substituants aminés augmente, ceci en raison de la possibilité de transferts d'électrons depuis les atomes d'azote sur l'atome de phosphore (32, 55). Logiquement, moins la phosphine est nucléophile plus elle aura tendance à favoriser la forme ylure

où le carbonion est en ∝ du phosphore et à défavoriser la forme zwitterionique. Ainsi, si selon l'hypothèse précédente on se réfère à la répartition en dimères ramifié et linéaire mesurée expérimentalement : - la triphénylphosphine, peu basique, entraine l'existence des deux formes en quantité équivalente

- les bis (amino) phényl phosphines, de densité électronique plus élevée, favorisent nettement la forme (I)

- les tris (amino) phosphines de densité électronique très élevée, ne permettent quasiment plus l'existence de la forme ylure (II). En outre, comme le"poids"de la structure résonante avec la charge négative située sur le groupe nitrile augmente avec ces phosphines,le zwitterion I peut être le point de départ de la formation du succinonitrile.

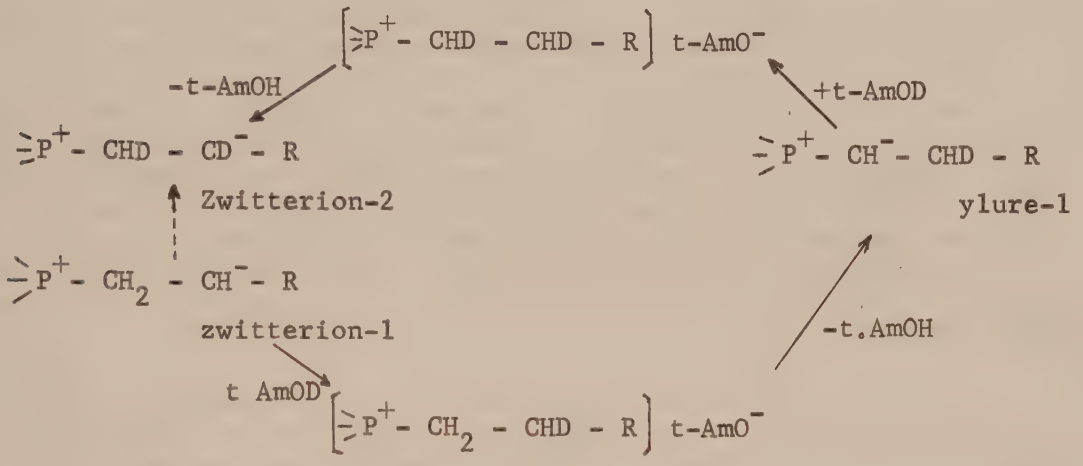
Sur le plan cinétique, à l'intérieur de ces familles de phosphines on peut interpréter les changements d'efficacité du catalyseur dans les cas les plus favorables, lorsque par exemple - la densité électronique sur le phosphore restant pratiquement inchangée - la seule variation prévisible est le fait de l'encombrement des substituants. A l'intérieur de deux familles, les tris (dialcoylamino) phosphines et les bis (dialcoylamino) phényl phosphines, on constate que l'efficacité du catalyseur augmente avec la masse moléculaire du substituant amino c'est à dire son encombrement, au cours de la dimérisation de l'acrylonitrile, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle en présence d'alcool ou d'hydroquinone. Corrélativement, la proportion d'aminopropionitriles formée par rapport à la phosphine diminue,indiquant que l'encombrement créé autour du phosphore par les substituants amino freine la transformation en tertiobutoxy phosphine, c'est à dire la désactivation.

Après avoir analysé l'influence des facteurs intervenant sur la position de l'équilibre zwitterion-ylure et par voie de conséquence sur l'orientation de la réaction, on étudie le schéma réactionnel de cette interconversion, en se basant essentiellement sur les résultats relatifs aux effets isotopiques, puis le schéma réactionnel d'ensemble.

4-22. Schéma réactionnel de l'interconversion zwitterion-ylure

La présence de deutérium, principalement sur le méthylène du dimère ramifié, ne peut être expliquée à partir du schéma de BAIZER. On a vu en effet que dans le cadre de ce schéma on prévoit un seul transfert de charge donc une monodeutération pour le dimère ramifié et deux transferts de charge donc une bideutération pour le dimère linéaire, dans les deux cas sur la chaîne linéaire. Il est donc nécessaire de compléter ce schéma en supposant l'existence de réactions annexes susceptibles d'entrainer une accumulation de deutérium et antérieures à l'addition du monomère sur le zwitterion. Le passage du zwitterion à l'ylure par l'intermédiaire d'ions phosphoniums formés entre le zwitterion et l'alcool et la réversibilité de formation du zwitterion

à partir des réactifs répondent à ces exigences ; en effet, le proton étant plus mobile que le deutéron, on peut penser qu'il y aura départ préférentiel d'alcool hydrogéné de ce complexe pour donner l'ylure. Inversement l'ylure-1 obtenu fixe l'alcool deutéré, seul alcool présent en début de réaction, pour donner un ion phosphonium deux fois deutéré qui conduira à du dimère une fois deutéré sur le méthylène. Ces considérations sont illustrées ci-dessous :



Dans un premier temps, nous avons considéré que les réactions de fixation et de départ d'alcool sur le zwitterion et l'ylure étaient irréversibles et,dans le cadre de cette hypothèse, on ne peut rendre compte de l'existence de molécules de dimère tridentérées que grâce à la réversibilité de la réaction de formation du zwitterion à partir des réactifs. En outre, il y a lieu d'envisager la réversibilité des réactions précédentes. Nous savons en effet, qu'à chaque étape correspond la fixation d'un deutéron et le retrait d'un proton. Rappelons qu'une partie du mécanisme, en l'occurence la réaction réversible entre l'ylure et l'alcool, a été étudiée (59) et démontrée par transfert de tritium (60). Ceci entraîne une concentration de deutérium dans l'ylure, en α par rapport au phosphore, d'où un ylure de formule $\geq P^{+} - CD^{-} - CHD - R$ qui conduit à un zwitterion $\geq P^{+} - CD_2 - CD^{-} - R$, lequel donne du dimère globalement tridentéré, et bideutéré sur le groupement méthylénique.

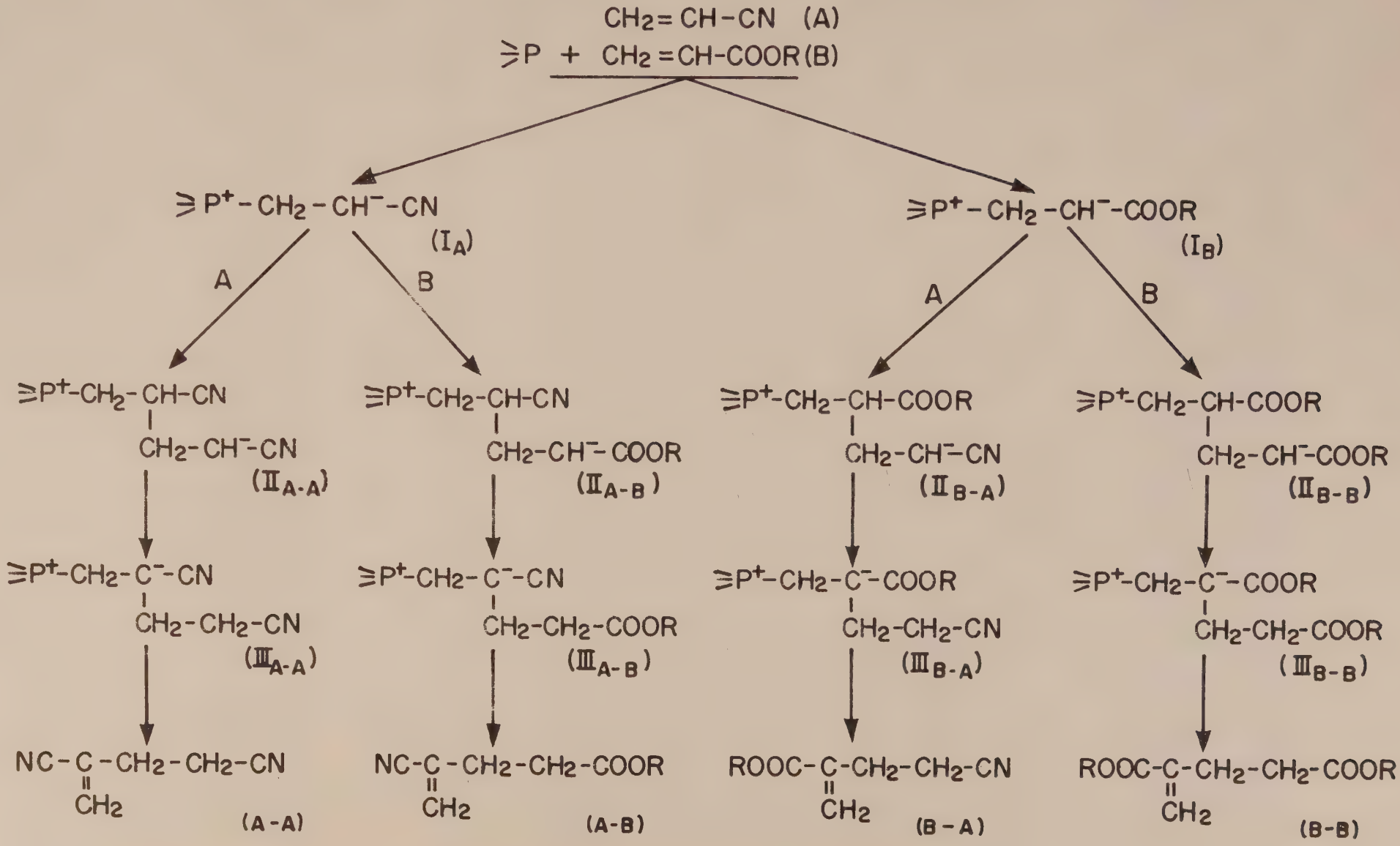
4-23. Détermination de l'étape lente de la dimérisation

Il est clair que l'accumulation de deutérium dans le produit d'addition de la phosphine sur le monomère implique une plus grande rapidité des échanges au niveau du zwitterion ou de l'ylure par rapport aux étapes suivantes de formation des dimères.

En plus de l'apparition de deutérium nous avons noté un ralentissement important de la réaction lorsque nous opérons en présence d'alcool deutéré. Sachant que l'intervention de l'alcool dans le transfert de charges est maintenant un fait établi, le phénomène peut être interprété globalement en admettant la lenteur des échanges du deutéron relativement aux échanges du proton. Cependant, il y a lieu de situer l'étape lente dans le schéma réactionnel. Nous avons vu que l'alcool pouvait intervenir à la fois lors du passage zwitterion-ylure et à l'occasion du transfert de charges indispensable avant la libération du dimère. Mais comme les premiers échanges, lors de l'interconversion zwitterion-ylure, sont rapides par rapport aux étapes suivantes, il faut rechercher l'étape limitative dans la réaction de transfert préalable à la libération du dimère. Nous admettrons que ce transfert de charges se produit comme précédemment par l'intermédiaire d'ions phosphoniums, l'existence de ceux-ci étant prouvée depuis les travaux de KOCHETOV (61) relatifs à la limitation par les alcools de la polymérisation des dérivés acryliques par les phosphines. La décomposition de cet ion entraîne le départ d'une molécule d'alcool deutéré lorsque le zwitterion initial est deutéré en β, ce qui est le cas le plus fréquent, et il en résulte un ralentissement de la réaction.

Cette localisation de l'étape lente est confirmée par l'analyse des résultats des expériences de codimérisation. Nous allons examiner les possibilités de formation des dimères et codimères ramifiés de deux monomères acryliques. Du fait de la ramification des dimères et codimères formés il est possible de différencier les deux substituants des monomères acryliques et de déterminer leur ordre de fixation sur le catalyseur, le substituant voisin du méthylène provenant nécessairement du premier monomère fixé (Planche II). Il est certain que les deux formes $\geq P^+-CH_2 - CH^--CN$ (I_A) et $\geq P^+-CH_2 - CH^--COOR$ (I_B) - où R est le radical méthyle ou éthyle - sont présentes en raison de la formation simultanée des deux dimères (A-A) et (B-B) en quantités voisines. Mais si l'addition d'acrylonitrile sur la forme (I_B) a lieu, la fixation d'acrylate sur (I_A) est hypothétique, étant donné l'absence du codimère (A-B). A ce propos citons la récente publication de Mc. CLURE (62) qui relate la formation du codimère unique acrylonitrile et acrylate d'éthyle de type (B-A). Dans cette étude l'auteur émet des hypothèses pour expliquer l'unicité du codimère mais sans choisir l'étape lente entre l'addition du monomère sur le zwitterion ou le transfert de charges ultérieur. Il est possible de préciser l'interprétation en comparant les propriétés stabilisantes des monomères acryliques. Il est probable que la fixation d'une seconde molécule de monomère sur le zwitterion (I) a lieu - rien en effet ne permet de l'infirmer - et on a vu que l'étape limitative est le transfert de charges entre les formes (II) et (III). La vitesse de ce transfert dépend de la nature des substituants des monomères acryliques fixés sur la phosphine : lorsque ceux-ci sont identiques l'opération a lieu et il en est de même lorsque le premier monomère fixé possède un groupement ester. Par contre si ce monomère est l'acrylonitrile, la forme (II_{A-B}) étant plus stable que la forme (III_{A-B}) en raison de la plus forte aptitude du substituant ester à stabiliser un carbanion

PLANCHE II - SCHEMA SIMPLIFIE DE FORMATION DES DIMERES ET CODIMERES RAMIFIES DES ACRYLATES DE METHYLE OU D'ETHYLE ET D'ACRYLONITRILE



en α par rapport au substituant nitrile, la vitesse de transfert devient nulle. En outre, cette hypothèse rend compte de la facilité avec laquelle le codimère (B-A) se forme relativement aux dimères (A-A) et (B-B) étant donné que pour le premier la différence de nature de substituants intervient favorablement alors qu'elle a relativement moins d'influence pour les seconds. Cet effet n'intervient pas dans la codimérisation des acrylates de méthyle et d'éthyle vu la similitude des substituants du monomère et c'est ce qui explique l'existence des deux codimères.

4-24. Schéma réactionnel de la dimérisation

D'autres résultats expérimentaux viennent renforcer les conclusions précédentes. Sa faible énergie d'activation confirme l'existence d'équilibres entre le zwitterion et les réactifs d'une part, le zwitterion et l'ylure d'autre part. Par ailleurs, les principaux résultats de l'étude cinétique à savoir que le monomère intervient selon un ordre deux, l'alcool butylique tertiaire selon un ordre un avec un effet de milieu important, et le catalyseur selon un ordre un, vont servir de pierre de touche au schéma réactionnel de la dimérisation qui est apparu progressivement dans la discussion.

La réaction de formation de dimère ramifié de l'acrylonitrile (Planche III) se décompose en cinq étapes. Les trois premières réactions sont équilibrées (constantes d'équilibre K_1, K_2, K_3) : il s'agit de l'addition de la phosphine sur l'acrylonitrile pour former le zwitterion monomère (I), de la fixation d'une seconde mole d'acrylonitrile sur ce zwitterion donnant un zwitterion dimère (II) et de la formation de l'ion phosphonium (III) par addition sur (II) d'alcool butylique tertiaire. La décomposition de cet ion phosphonium en alcool et zwitterion dimère (IV) représente l'étape lente du schéma réactionnel (constante de vitesse k). Enfin, la séparation de (IV) en phosphine et en dimère est rapide. Le schéma de formation du dimère linéaire est identique à la nuance près que son édification se fait au départ d'ylure, en équilibre rapide avec le zwitterion (I) par l'intermédiaire de sels de phosphonium comme on l'a vu.

En appelant C_i la concentration analytique du composé i et X_i sa concentration libre, l'équation de vitesse s'écrit :

$$v = - \frac{d\, X_{ACN}}{dt} = k.\, X_{III} \qquad [2]$$

nous pouvons expliciter le terme X_{III} en supposant les premières réactions suffisamment rapides pour que les équilibres soient réalisés et les concentrations des intermédiaires (I), (II), (III) stationnaires. Ansi la concentration en (III) pourra s'exprimer en fonction de X_{II} et elle même en fonction de X_I etc... grâce aux constantes d'équilibres. Ces constantes s'écrivent :

$$K_1 = \frac{X_I}{X_P \cdot X_{ACN}}$$

$$K_2 = \frac{X_{II}}{X_I \cdot X_{ACN}}$$

$$K_3 = \frac{X_{III}}{X_{II} \cdot X_{t\cdot BuOH}}$$

Effectuons le produit des constantes.

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{X_{III}}{X_P \cdot X^2_{ACN} \cdot X_{t\cdot BuOH}}$$

Reportons la valeur obtenue pour X_{III} dans l'équation de vitesse.

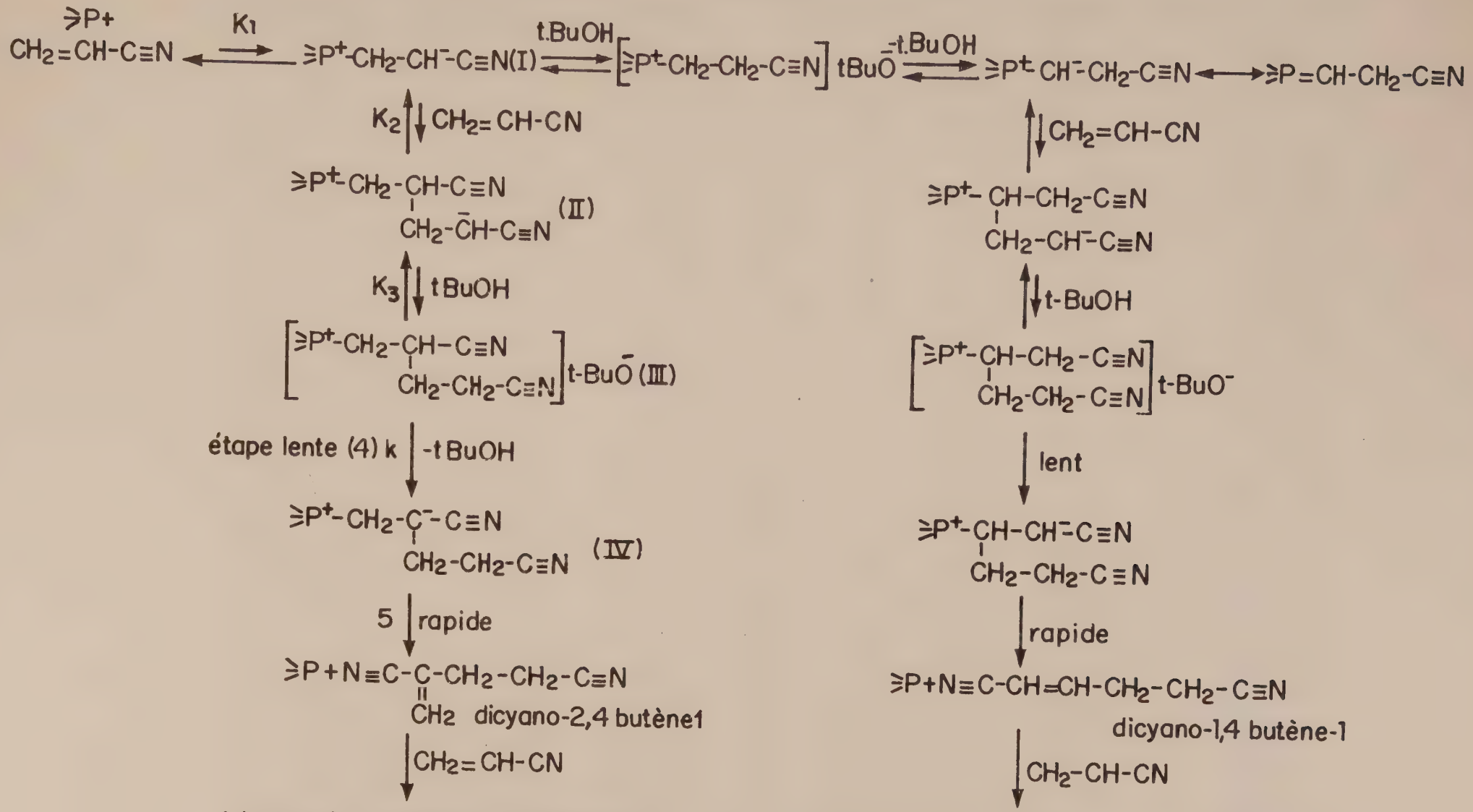
$$v = k \cdot X_{III} \cdot = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot X_P \cdot X^2_{ACN} \cdot X_{t\ BuOH} \qquad [3]$$

Nous pouvons assimiler les concentrations libres en alcool et en acrylonitrile aux concentrations analytiques vu l'importance de ces dernières par rapport à la phosphine. L'équation de vitesse devient :

$$v = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot X_P \cdot C^2_{ACN} \cdot C_{t\ BuOH} \qquad [4]$$

Afin d'expliciter davantage cette expression, nous devons examiner deux cas selon que la phosphine est essentiellement sous forme libre ou pour une part non négligeable engagée dans toutes les formes intermédiaires envisagées.

PLANCHE III. SCHEMA DE LA DIMERISATION DES DERIVES ACRYLIQUES EN PRESENCE DE PHOSPHINES



Le premier cas consiste à admettre que la constance du premier équilibre est faible. En première approximation nous pouvons alors assimiler la concentration en phosphine libre à la concentration totale en phosphine. L'équation obtenue [5] rend compte des ordres observés expérimentalement

$$v = k.\ K_1.K_2.K_3.\ C_P.\ C^2_{ACN}.\ C_{t\cdot BuOH} \qquad [5]$$

Si par contre le premier équilibre est relativement avancé, la phosphine existe sous toutes les formes envisagées et, en nous intéressant uniquement aux réactions qui conduisent au méthylène glutaronitrile, sa concentration libre s'écrit :

$$C_P = X_P + X_I + X_{II} + X_{III} \qquad \text{soit}$$

$$C_P = X_P + K_1.X_P.C_{ACN} + K_1.K_2.X_p.C^2_{ACN} + K_1.K_2.K_3.C^2_{ACN}.C_{tBuOH}.X_P$$

On en déduit la valeur de X_P que l'on reporte dans l'équation de vitesse

$$v = \frac{k.K_1.K_2.K_3.\ C_P.C^2_{ACN}.C_{t.BuOH}}{1 + K_1.\ C_{ACN} + K_1.K_2.C^2_{ACN} + K_1.K_2.K_3.C^2_{ACN}.C_{t\ BuOH}} \qquad [6]$$

Il y a lieu de remarquer qu'en toute rigueur il faudrait tenir compte, dans le calcul de la concentration en phosphine libre, de la concentration en phosphine combinée sous d'autres formes, en particulier dans les réactions de transfert de charges à partir du zwitterion (I) et dans la formation du dimère linéaire.

Formellement cette expression traduit pour l'acrylonitrile un ordre compris entre zéro et deux et pour l'alcool butylique tertiaire entre zéro et un, selon que la phosphine est plus ou moins complexée dans les équilibres de formation des espèces intermédiaires. En outre, d'après la formule les valeurs des ordres doivent d'autant plus s'écarter de deux et de un que les concentrations respectives de monomère et d'échangeur de protons sont plus élevées. En particulier si on fait l'hypothèse que les équilibres 2 et 3 sont peu avancés par rapport à l'équilibre 1 on doit observer un ordre compris entre un et deux pour l'acrylonitrile et un ordre un par rapport à l'alcool butylique tertiaire. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement mais avec cette réserve très importante toutefois que l'ordre varie en fonction de leur concentration de manière inverse à ce que prévoit la formule. C'est donc l'équation de vitesse simplifiée qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux concernant l'acrylonitrile. Il faut admettre, en première analyse, que la phosphine est très peu complexée c'est

à dire que tous les équilibres sont peu avancés.

Signalons qu'une étude cinétique sommaire effectuée avec les acrylates de méthyle ou d'éthyle et dont les résultats n'ont pas été rapportés conduit à la même loi, bien que la vitesse soit plus petite. Cet élément s'ajoute à ceux énumérés précédemment en ce qui concerne la dimérisation des acrylates et vient confirmer qu'ils se dimérisent selon le même schéma réactionnel que l'acrylonitrile.

4-3. CONCLUSION

En conclusion la discussion précédente de l'ensemble des observations et résultats expérimentaux conduit à proposer un schéma réactionnel pour la dimérisation dans lequel les formes de départ sont les zwitterion et ylure, le premier étant obtenu directement par réaction réversible de la phosphine sur le monomère, le second à partir de celui-ci par l'intermédiaire d'un ion phosphonium. Une seconde addition de monomère sur ces formes conduit soit au dimère ramifié soit au dimère linéaire, après un transfert de charges qui est réalisé selon le même processus c'est à dire par l'intermédiaire d'un ion phosphonium.

L'équilibre zwitterion-ylure est responsable de l'orientation de la réaction vers la formation du méthylène glutaronitrile ou celle du dicyano-1,4 butène-1 et sa position est sensible aux propriétés nucléophiles de la phosphine, à l'aptitude stabilisante des substituants des monomères acryliques et à l'action de la température. C'est également au stade de ces dipoles que prennent effet les réactions parasites de formation des aminopropionitriles et du succinonitrile.

Les transferts de charges se produisant avant la libération des dimères, plus précisément au niveau des "zwitterions-dimères" constituent l'étape limitative. Ils sont à l'origine du ralentissement observé lors des mesures d'effets isotopiques ainsi que de la formation sélective des codimères où la fonction ester est toujours située en α du carbone portant le groupement méthylénique et la fonction nitrile en β.

Comparativement, les schémas réactionnels proposés dans la littérature (10, 23, 62) diffèrent sensiblement de celui que nous venons d'établir. Si le principe de l'édification des dimères est identique, ce schéma primaire a été largement complété en faisant intervenir directement l'échangeur de protons et en outre en précisant la nature de l'étape limitative.

Si l'on considère les résultats sous l'angle appliqué, l'objectif initial de cette étude, c'est à dire l'obtention sélective du dimère linéaire, n'a pu être atteint. Dans les meilleurs conditions opératoires - en opérant en présence de bis (diméthylamino) phényl phosphine, d'alcool butylique tertiaire,

à 30 °C - et pour une conversion de 60 %, le rendement en dicyano-1,4 butène-1 reste faible (1,6 %) du fait que ce produit subit une réaction de tétracyanoéthylation conduisant à l'"hexamère" (rdt 18,5 %). Dans un travail publié alors que celui-ci était achevé du point de vue expérimental , Mc CLURE (62) a obtenu de meilleurs résultats en opérant en présence de la tris (p. tolyl) phosphine mais en utilisant un silanol tertiaire à la place d'alcool butylique tertiaire, à 160 °C. Néanmoins, pour une conversion de 36 %, le rendement en dimère linéaire n'est pas excellent (10 %), bien que l'auteur ait pu limiter la formation d'"hexamère" (rdt 3 %). En définitive cette technique ne semble pas susceptible de faire l'objet d'applications industrielles.

Au départ d'acrylonitrile le méthylène glutaronitrile reste le dimère principal formé quelles que soient les conditions opératoires. Par rapport à la méthode de dimérisation en présence de complexes d'isocyanures et de sels de cuivre qui a été proposée récemment (63, 64), la dimérisation par les phosphines est facile à mettre en oeuvre,en activité et en sélectivité, plus performante et constitue apparemment le meilleur mode opératoire pour l'obtention de dimères ramifiés des dérivés acryliques. Ces composés trifonctionnels présentent des propriétés intéressantes. En particulier le méthylène glutaronitrile est susceptible de conduire dans l'avenir à un grand nombre de produits commerciaux soit par transformation chimique (hydrogénation sélective ou hydrolyse), soit par polymérisation ou copolymérisation avec l'acrylonitrile, le butadiène ou le styrène.

5 - PARTIE EXPERIMENTALE

5-1. DIMERISATION DES DERIVES ACRYLIQUES

5-11. Isolement des produits de réaction :

a - Dimérisation de l'acrylonitrile

La transformation de l'acrylonitrile (240 g) est réalisée dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 3 (p.11). Le traitement du milieu réactionnel est décrit ci-après. Par filtration on recueille un solide souillé de résidus bruns, on le lave ensuite à l'acétone puis on lui fait subir une recristallisation dans le diméthylformamide. On obtient ainsi 24 g de dicyano-1,4 tétra (cyano-2 éthyl) -1, 1, 4, 4 butène-2 trans dont les caractéristiques sont notées dans le tableau I.

La phase liquide est traitée par un excès d'acide chlorhydrique dilué deux fois et destiné à détruire la phosphine. Après lavage à l'eau et séchage on évapore les produits légers sous léger vide puis, après addition d'un stabilisant (p-tertio butyl pyrocatéchol ou hydroquinone) on distille sous vide. Nous recueillons 102 g de dicyano-2,4 butène-1 passant à 85 °C sous 0,6 mm de mercure. En poursuivant la distillation on récupère environ 1 g de tricyano-2, 4, 6 hexène-1 (Eb 0,35 = environ 130 °C).

Nous avons mis à profit l'aptitude de la tris (diméthylamino) phosphine à transformer l'acrylonitrile en succinonitrile pour isoler ce composé à partir d'un essai réalisé en mettant en contact à 5 °C 26 g de phosphine et un mélange d'acrylonitrile (120 g) et d'alcool t-butylique (90 g) en solution dans le benzène. Le milieu est traité comme ci-dessus et on isole une fraction peu importante (5 g) à 100 °C sous 1,5 mm et qui cristallise au refroidissement. Les caractéristiques du succinonitrile sont notées dans le tableau I.

Le bis (cyano-2 éthoxy)-1,4 benzène a été recueilli en faible quantité (rendement quelques pour cent) lors d'un essai effectué en présence d'hydroquinone, à 90 °C. Il s'agit d'un produit cristallisé qu'un lavage au paradioxanne permet d'obtenir avec une pureté suffisante (tableau I).

Le tris (cyano-2 éthyl) nitrométhane est apparu sous forme cristallisée dans un essai de dimérisation de l'acrylonitrile effectué en présence de nitrométhane comme solvant. On l'obtient suffisamment pur par simple lavage au dioxanne (tableau I) avec un rendement relatif au monomère voisin de 50 %.

b - Dimérisation des acrylates

Les transformations de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle sont réalisées dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 3 (p.12). Les bis (méthoxycarbonyl)-2,4 butène-1 et bis (éthocycarbonyl)-2,4 butène-1 sont obtenus par distillation sous vide après destruction de la phosphine à l'acide ; les rendements sont voisins de 75 %. Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés sont notées dans le tableau I.

En poursuivant la distillation conduisant au méthylène glutarate d'éthyle nous avons obtenu le tris (éthoxycarbonyl)-2, 4, 6 hexène-1 (tableau I).

c - Codimérisations

L'isolement des méthoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 et ethoxycarbonyl-2 cyano-4 butène-1 est réalisé en deux étapes. Après traitement du milieu réactionnel par un acide, on recueille des coupes de distillation riches en codimère sur lesquelles on effectue des chromatographies préparatives pour parfaire l'isolement des produits.

Si l'isolement de l'ensemble méthoxycarbonyl-2 éthoxycarbonyl-4 butène-1 et ethoxycarbonyl-2 méthoxycarbonyl-4 butène-1 a été obtenue selon ce mode opératoire, la séparation des deux codimères n'a pu être réalisée.

5-12. Synthèse des composés de référence

Au cours de ces synthèses nous nous sommes préoccupés avant tout de la qualité des produits plutôt que de quantité ; dans cette optique, un calcul de rendement eut été aléatoire et nous ne l'avons pas effectué.

a - Dicyano-1,4 butènes-1 cis et trans

La préparation s'effectue par isomérisation du dicyano-1,4 butène-2 soit en présence de phénate de sodium (64bis) soit en présence de pyridine (65) nous avons préféré ce second procédé qui prévoit un rendement de 89 % avec formation préférentielle de l'isomère cis.

Un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 100 g de dicyano-1,4 butène-2 (0,945 moles et 1 g de pyridine (0,01 mole) est chauffé à 92-95 °C pendant une heure au bain d'huile.

On reprend ensuite par 80 ml d'eau contenant 5 ml d'acide chlorhydrique et on décante. Le milieu est lavé par 50 ml d'eau puis décanté à nouveau après addition d'une quantité suffisante de benzène. Après séchage sur sulfate de sodium on évapore les solvants et on distille sous vide.

Le dicyano-1,4 butène-1 cis bout à 87 °C sous 0,1 mm (Eb_2 = 95 °C (66) et son isomère trans à 98 °C sous la même pression (Eb_2 = 175 - 180 (66).

Les deux produits ainsi obtenus donnent un seul signal en chromatographie en phase vapeur ce qui atteste leur pureté et leur spectre IR correspond parfaitement à la description qui en est faite par MISONO (66)

b - dicyano-1,4 tétra (cyano-2 éthyl)-1, 1, 4, 4 butène-2 trans

L'"hexamère est préparé à partir de dicyano-1,4 butène-2 selon la méthode décrite par TAKASHIMA et PRICE (12), le rendement prévu est de 73 %.

On ajoute lentement 200 mg de trilon B (0,5 ml d'une solution à 40 % d'hydroxyde de triméthyl benzyl ammonium dans l'éthanol), dissout dans 10 ml d'alcool tertio butylique à 1 g de dicyano-1,4 butène-2 dissout dans 10 g d'alcool t-butylique en mélange avec 10 g d'acrylonitrile.

Au bout de 48 heures, les cristaux sont recueillis et recristallisés deux fois dans le diméthylformamide (PF = 240 °C).

c - aminopropionitriles, aminopropioesters

L'addition des amines sur l'acrylonitrile - ou réaction de cyanoéthylation des amines - est bien connue.

L'opération est favorisée par la présence d'un catalyseur acide ou basique (67) ; de plus, on sait que la vitesse d'addition des dialcoylamines diminue progressivement avec l'importance des substituants alcoyls alors que la basicité de l'amine influe peu (68).

Nous avons préparé deux aminopropionitriles.

- Le β(N-pipéridino)-propionitrile a été synthétisé selon la méthode utilisée par TERENTIEV (69) pour doser l'acrylonitrile. On ajoute lentement 0,5 mole d'acrylonitrile à une quantité équivalente de pipéridine contenant une goutte d'acide acétique ; l'addition est vive et le milieu réactionnel doit être refroidi énergiquement. On distille sous vide et on recueille une coupe qui est du β(N-pipéridino) propionitrile pur comme l'indique l'analyse chromatographique. Les caractéristiques physiques de ce produit sont :

$$n^{23} = 1,468 \quad ; \quad Eb\ 0,5 = 61,5\ °C.$$

- Le β(di n-propyl amino) propionitrile est préparé selon le même procédé ; il bout à 55 °C sous 0,2 mm.

- Les autres aminopropionitriles de référence sont des produits commerciaux ; ce sont les β (diméthylamino) et β (diéthylamino) propionitriles.

La réaction de fixation des amines sur l'acrylonitrile a été étendue à d'autres monomères acryliques : acrylate d'éthyle et méthylacrylonitrile. Toujours selon le même procédé décrit précédemment, nous avons synthétisé le (diméthylamino) propionate d'éthyle et le β (diméthylamino) α-méthyl propionitrile Ces deux composés ont subi une purification complémentaire par chromatographie préparative et leur structure a été confirmée par RMN.

5-2. PREPARATION DES PHOSPHINES

5-21. Synthèse des amino aryl phosphines

a - Appareillage

Ces composés ont été synthétisés dans un appareillage type qui permet d'opérer dans des conditions strictes : absence d'eau et d'air, agitation efficace, transvasement des produits à l'abri de l'air.

L'appareil se compose d'un ballon à fond plat comportant quatre tubulures latérales et une tubulure centrale. Les premières permettent : le balayage de l'appareil par un gaz inerte, l'installation d'un puits thermométrique, l'addition des réactifs grâce à une ampoule à brome et l'extraction des produits de réaction par l'intermédiaire d'un doigt fritté. La tubulure centrale, plus large, permet le passage de l'agitateur lorsque nous utilisons une agitation par entrainement mécanique, l'étanchéité du système étant assurée soit par l'emploi d'un joint à mercure soit en utilisant un joint rodé (seringue tournante).

Au cours de certaines préparations, lorsque le milieu réactionnel n'était pas trop visqueux, il a été possible de remplacer le système d'agitation peu souple par une agitation par entraînement magnétique.

b - Mode opératoire

Les modes de préparation des amino aryl phosphines sont décrits dans la littérature. Nous allons examiner rapidement les différences qui existent entre les procédés du point de vue du milieu tout d'abord puis du point de vue des opérations de synthèse.

Les solvants les plus utilisés sont le benzène ou l'éther éthylique anhydre. Les réactifs sont le dérivé chloré de départ et une amine secondaire seule ou bien avec une amine tertiaire dont le rôle est de fixer l'acide chlorhydrique libéré.

L'addition de l'amine sur le dérivé chloré est toujours vive et afin de modérer la réaction le milieu réactionnel sera maintenu à une température basse variant de -10 à +10 °C, pendant le mélange des réactifs, selon les préparations. Ensuite la réaction est poursuivie pendant quelques heures soit à la température ambiante (préparation des bis (amino) phényl phosphines et des bis (phényl) aminophosphines) ou encore à la température d'ébullition du milieu (préparation des tris (amino) phosphines).

Le mode de préparation de la bis (N-méthylamilino) phényl phosphine représente l'ensemble des opérations effectuées dans ces synthèses et nous l'examinerons en détail.

. Synthèse de la bis (N-méthylamilino) phényl phosphine (70)

On ajoute lentement 90,5 g de phényl dichloro phosphine (0,5 mole) à 214,3 g de N-méthylamiline (2 moles) fraichement distillée et dissoute dans 300 ml d'éther anhydre. L'addition est faite de telle façon que la température du milieu ne dépasse pas +5 °C.

On laisse le mélange revenir à la température ordinaire et l'étape suivante consiste à filtrer le chlorhydrate puis à le laver plusieurs fois à l'éther anhydre. Ensuite l'évaporation des solvants et des têtes est effectuée par distillation sous vide et sur parois froides ("flash"). Il apparait alors un solide qui est isolé puis traité pendant que le filtrat est distillé sous vide. Le solide est recristallisé deux fois dans l'hexane et on isole ainsi la bis (N-méthylamilino) phényl phosphine dont les caractéristiques sont les suivantes :

Eb 0, 15 = 150 °C ; n^{22} = 1,630 ; masse molaire 249,5 (cryoscopie: 242)

analyse : C_{13} H_{13} N P Cl cal. N % 5,61 Cl 14,20
tr. 5,64 13,94

La distillation de filtrat permet d'isoler une coupe intéressante qui est constituée en majeure partie de N-méthyl amilino chloro phényl phosphine dont voici les caractéristiques physiques chloro phényl phosphine dont voici les caractéristiques physiques et la microanalyse.

masse molaire 320 (détermination par cryoscopie : 322)

analyse : C_{20} H_{21} N_2 P calc. N % 8,74
tr. 8,38

Les autres aminophosphines sont préparées selon ce type de mode opératoire ; leurs caractéristiques et leurs analyses élémentaires sont rassemblées dans le tableau XVII.

5-22. Synthèse des amino-alcoyl phosphines

. bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine

La synthèse se fait en deux temps

1er stade : préparation de la bis (diméthylamino) chlorophosphine (33,72)

Dans un appareillage identique à celui qui est décrit lors de la synthèse des amino aryl phosphines on ajoute lentement et sous bonne agitation 22 g de trichlorure de phosphore (0,16 mole) à 52,5 g de tris (diméthylamino) phosphine (0,32 mole) maintenue à une température voisine de -10 °C. Le mélange est laissé deux jours au repos. Ensuite, on filtre le milieu réactionnel et le filtrat obtenu est distillé sous vide. On obtient ainsi la bis (diméthylamino) chloro phosphine.

Eb 0,2 = 23 °C ; n^{22} = 1,501 litt. Eb_1 = 29 °C ; n^{20}= 1,50

2ème stade : obtention de la bis (diméthylamino) cyclohexyl phosphine

On refroidit à une température inférieure à -40 °C un ballon contenant 150 ml d'éther anhydre dans lequel on dissout 30,9 g de bis (diméthylamino) chlorophosphine (0,2 mole) puis on y introduit lentement (goutte à goutte pendant 1,5 heure environ) du chlorure de cyclohexyl magnésium.

Le mélange est maintenu à une température de -40 °C pendant 2 heures puis on le laisse revenir à la température ordinaire et on le conserve ainsi pendant quelques heures.

Après lavage par 10 ml d'eau glacée, on filtre et on évapore les solvants. La distillation du résidu conduit à la phosphine attendue.

Eb 0,4 = 58 °C ; n^{21} = 1,4928 ; $n^{22,5}$ = 1,4919

analyse $C_{10}H_{23}N_2P$. calc. % C 59,48 H 11,30 N 13,87 P 15,35
59,10 11,40 13,80 15,44

TABLEAU XVII.

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES AMINOPHOSPHINES SYNTHETISEES.

		Litt.*	EBULLITION-°C FUSION-°C		INDICE DE REFRACTION		FORMULE BRUTE.	ANALYSE									
								CALCULE %					TROUVE %				
			TROUVE	LITT.	TROUVE	LITT.		C	H	N	O	P	C	H	N	O	P
$(R_2N)_3P$	R = Me -	72	Eb15 = 51		n19 = 1,465		C6 H18 N3 P	44,20	11,03	25,72		19,00	44,12	11,24	25,74		19,11
	Et -	31	Eb 0,5 = 116		n21 = 1,475.4		C12 H30 N3 P	58,22	12,22	17,05		12,51	58,07	12,13	17,13		12,44
	n.Bu -	31	Eb0,45 = 166	Eb0,2 = 141	n21 = 1,470.3	n20 = 1,470.0	C24 H54 N3 P	69,32	13,09	10,15		7,45	69,53	13,23	10,16		7,60
	R_2N = -	73	F = 36,5				C15 H30 N3 P	63,53	10,67	14,88		10,92			14,22		11,11
$(R_2N)_2P$	R = Me -	32	Eb0,55 = 72	Eb0,2 = 59	n21 = 1,549.8		C10 H17 N2 P	61,17	8,73	14,33		15,77	61,76	8,72	14,29		15,99
	Et -	32	Eb1 = 111		n21 = 1,534.3		C14 H25 N2 P	66,60	9,98	11,14		12,27	66,45	9,96	11,33		12,01
	n.Pr -	32	Eb0,2 = 115		n25,5 = 1,518.4		C18 H33 N2 P	70,05	10,78	9,08		10,03	68,75	10,79	9,34		9,98
	R_2N = -	74	F = 81				C16 H25 N2 P	69,51	9,11	10,17		11,20	69,51	9,05	10,23		11,43
	-	74	F = 110				C14 H21 N2 O2 P	59,99	7,55	9,99	11,42	11,05			9,39	11,90	11,53
R_2NP( )$_2$	R = Me -	75,76 77	Eb1 = 123 - 124	Eb0,8 = 115-117	n20 = 1,610		C14 H16 N P	73,33	7,03	6,13		13,51	73,48	6,96	6,01		13,48

* Pour la préparation.

5-23. Synthèse des alcoxy phosphines, amino alcoxy phosphines, alcoyl phosphines

a - tris (n-butoxy) phosphine :

Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par GERRARD (78, 79)

Eb 20 = 142 °C ; n^{22} = 1,4299 litt. Eb_{12} = 122 °C

b - bis (diméthylamino) éthoxy phosphine

La préparation se fait en deux étapes selon la méthode proposée par BURGADA (34)

- préparation de la dichloro éthoxy phosphine

Eb_{760} = 116 °C litt. Eb_{760} = 117 °C

- synthèse de la bis (diméthylamino) éthoxy phosphine

Eb_{12} = 51 °C litt. Eb_{10} = 47 °C ; Eb_{20} = 59 °C

c - tris (cyano-2 éthyl) phosphine

La préparation est effectuée selon la méthode décrite par VULLO (80, 81).

P.F. = 96 °C litt. P.F. = 96 - 97 °C

5-3. PURIFICATION DES PRODUITS

5-31. Dérivés acryliques :

Les monomères sont purifiés par distillation fractionnée puis stabilisés par 0,5 % en masse d'hydroquinone et conservés sous argon à l'abri de la lumière.

La préparation de l'acrylonitrile est la suivante :
après addition de stabilisant (hydroquinone, para t-butyl pyrocatéchol) on distille le monomère à la pression atmosphérique ou mieux sous un léger vide. En tête, nous recueillons un azéotrope eau-acrylonitrile (Eb_{760} = 71 °C) et la coupe intéressante passe à 77 °C. Afin d'éviter les réactions de polymérisation le distillat est recueilli directement sur hydroquinone et, de plus, protégé de la lumière. Puis la quantité de stabilisant est ajustée à 0,5 % en masse.

Les autres monomères acryliques sont purifiés de la même manière.

Notons que le cuivre est un inhibiteur de polymérisation et peut être employé sous forme de poudre ou en copeaux dans l'appareillage de distillation.

5-32. Alcools t-amylique et t-butylique

Ces agents échangeurs de protons sont purifiés par distillation sur hydrure de calcium puis conservés à l'abri de l'air.

5-33. Solvant - para dioxanne :

Le dioxanne-1,4 commercial contient quelques impuretés, il s'agit de l'acétaldéhyde, de l'acétal glycol et de l'eau.

Habituellement, nous avons employé une méthode de purification simplifiée. Le dioxanne est mis à reflux sur sodium - opération qui résinifie l'acétaldéhyde - puis est soumis à une distillation fractionnée.

Lorsque le dioxanne nécessitait une pureté supérieure, nous avons utilisé la méthode de traitement décrite par VOGEL (82) selon laquelle la décomposition de l'acétal se fait par de l'acide dilué et l'entraînement de l'acétaldéhyde par barbotage d'un gaz inerte, le mélange étant ensuite neutralisé et séché sur potasse puis mis à reflux sur sodium et fractionné.

5-4. ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

5-41. Etude analytique

La chromatographie en phase vapeur permet, par un choix approprié de supports adsorbants et de conditions opératoires, la séparation des produits de départ des produits formés (tableau XVIII).

5-42. Dosages

Le dosage s'effectue en mesurant l'intensité du signal du produit à doser par rapport à l'intensité du signal d'un étalon interne de masse connue. Connaissant le coefficient d'étallonnage "Ψ" c'est à dire le rapport des intensités de réponse d'une même masse de produit à doser et d'étalon interne, nous déterminerons la masse du produit à doser par la relation suivante

$$\text{masse}_{(\text{produit})} = \Psi \times \text{masse}_{(\text{étalon})} \times \frac{\text{signal}_{(\text{produit})}}{\text{signal}_{(\text{étalon})}}$$

TABLEAU XVIII

ANALYSE QUALITATIVE PAR CHROMATOGRAPHE EN PHASE VAPEUR

CONDITIONS DE SEPARATION			MELANGES SEPARES
Colonne		Four Temp. °C	
Nature	Longueur.m.		
Carbowax(1)	2	140	- acrylonitrile ; alcool t. butylique ; dioxanne - 1,4.
Porapak (2)	3	140	- acrylonitrile ; alcool t. butylique ; acétonitrile.
P.P.G. (3)	6	120	- acrylonitrile ; alcool t. amylique ; dioxanne - 1,4.
Carbowax(1)	2	140	- acrylate de méthyle ; alcool t. butylique ; dioxanne - 1,4.
"	"	140	- acrylate d'éthyle ; alcool t. butylique ; dioxanne - 1,4.
"	"	235	- aminopropionitriles succinonitrile et dicyano - 1,4 butène - 1 cis ; méthylène glutaronitrile ; dicyano - 1,4 butène - 1 trans.
"	"	235	- aminopropionates de méthyle ; méthylène glutarate de méthyle ; méthoxycarbonyl - 2 cyano - 4 butène - 1 ; méthylène - glutaronitrile.
"	"	235	- aminopropionates d'éthyle ; méthylène glutarate d'éthyle ; éthoxycarbonyl - 2 cyano - 4 butène - 1 ; méthylène glutaronitrile.
S.E. 30 (4)	4,5	220	- tricyano - 2, 4, 6 hexène - 1.

nnexe : (1) Carbowax 20 M à 20 % sur chromosorb P (30 - 60 mesh).
Longueur : 2 et 6 mètres ; diamètre 1/4 pouce.

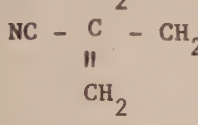
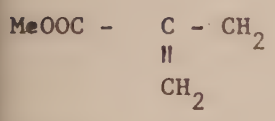
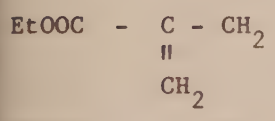
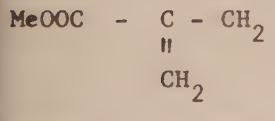
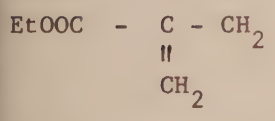
(2) Porapak. Type R non imprégné (100 - 120 mesh). Diamètre 1/8 pouce.

(3) P.P.G. (polypropylène glycol) à 20 % sur chromosorb W (45 - 60 mesh)
Diamètre 1/4 pouce.

(4) S.E. 30 à 10 % sur chromosorb W (80 - 100). Diamètre 1/8 pouce.

TABLEAU XIX

Analyse quantitative par chromatographie en phase vapeur

Produit	Etalon de référence	Conditions opératoires	coefficient d'étalonnage "Ψ"
$Me_2N - CH_2 - CH_2 - CN$	adiponitrile	colonne : CARBOWAX (longueur : 2 mètres)	0,97
$Et_2N - CH_2 - CH_2 - CN$	id		1,08
$n\ Pr_2N - CH_2 - CH_2 - CN$	"	T°C colonne : 235	1,14
	"	T°C injecteur : 250	1,41
$NC - CH_2 - CH_2 - CN$	"	T°C détecteur : 240	0,87
	"	débit hélium : 3,5 l/h	1,09
	"		1,21
	"		1,21
	"		1,16
	"		1,16
$CH_2 = CH - CN$	toluène	colonne : CARBOWAX (longueur : 2 m.)	0,85
	dioxanne		0,71 5
	t-BuOH	T°C colonne : 140	0,86
$CH_2 = CH - COOMe$	t-BuOH	T°C injecteur : 250	1,17
	dioxanne	T°C détecteur : 240	1,12
$CH_2 = CH - COOEt$	t-BuOH	débit hélium : 2,4 l/h.	1,11
	dioxanne		1,10

Pratiquement les dosages s'effectuent en deux étapes. Dans un premier temps on dose le monomère puis, dans un second temps, les dimères. Les séparations se font habituellement sur une même colonne portée à des températures différentes.

Les conditions opératoires et les coefficients sont notés dans le tableau XIX.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.M. BAIZER,
World Petrol Congr., 1965, Proc. 7th, 5, 311.

2. IL. KNUNYANTS et N.P. GAMBARYAN,
Usp. Khim., 1954, 23, 781.

3. E.C. COYNER et W.S. HILLMAN,
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 324.

4. D.D. COFFMAN, E.L. JENNER et R.D. LIPSCOMB,
J. amer. chem. Soc, 1958, 80, 2864.

5. T. ALDERSON, E.L. JENNER et R.V. LINDSEY,
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5638.

5bis A. MISONO, Y. UCHIDA, M. HIDAI, H. SHINOHARA et Y. WATANABE,
Bull. chem. Soc. Jap., 1968, 41, 396

6. RHONE-POULENC,
brevet français 1 377 425
brevet français 1 381 511

7. G. AGNES, G.P. CHIUSOLI and G. GOMETTI,
Chem. Com., 1968, 1515.

8. L.F. MOORMEIER and J. FELDMAN,
Hydroc. Process., 1965, 44, n° 12, 151.

9. V. PECHMANN,
Ber. 1901, 34, 427.

10. H. MULLER, D. WITTENBERG et D. MANGOLD,
Ind. Chim. Belge, 1967, 32, (spéc. n° Pt III), 38.

11. L. HORNER, W. JURGELET et K. KLUPFEL,
Ann. 1955, 591, 108.

12. N. TAKASHIMA et C. PRICE,
J. amer. chem. Soc. 1962, 84, 489.

13. AMERICAN CYANAMID,
brevet U.S. 3 074 999

14. SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
brevet français 1 411 003

15. BADISCHE ANILIN und SODA-FABRIK AKTIENGESELLSHAFT,
brevet français 1 385 883

16. NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION,
brevet français 1 388 444

17. RHONE-POULENC S.A.,
brevet anglais 1 003 656

18. SHELL OIL COMPANY N.Y.,
brevet U.S. 3 227 745

19. SHELL OIL COMPANY N.Y.,
brevet U.S. 3 225 083

20. ROHM and HAAS COMPANY,
brevet français 1 438 745

21. NATIONAL DISTILLERS and CHEMICAL CORPORATION,
brevet français 1 470 764

22. NATIONAL DISTILLERS and CHEMICAL CORPORATION,
brevet français 1 475 984

23. M. BAIZER et J. ANDERSON,
J. org. Chem., 1965, 30, 1357

24. J. LIECHTENBERGER et A. LANTZ,
Bull. Soc. Chim.; 1963, 27

25. ROHM and HAAS COMPANY,
brevet français 1 499 708

26. BADISCHE ANILIN und SODA-FABRIK A.G.,
brevet français 1 522 836

27. E.I. DU PONT DE NEMOURS and COMPANY,
brevet français 1 519 376

28. W. HENDERSON et C. STREULI,
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5791

29. R. ODA, T. KANABATA et S. TANIMOTO,
Tetrahedron Letters, 1964, 1653

30. P.T. KEOUGH et M. GRAYSON,
J. org. Chem., 1964, 29, 631

31. C. STUEBE et H.P. LANKELMA,
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 976

32. G. EWART, D.S. PAYNE, A.L. PORTE et A.P. LANE,
J. chem. Soc., 1962, 3984

33. D. HOUALLA, M. SANCHEZ et R. WOLF,
Bull. Soc. chim.,1965, 8, 2368

34. R. BURGADA,
Ann. Chim., 1963, 8, 347

35. T. FUJIYAMA, K. TOKUMARU et T. SHIMANOUCHI,
SpectrochiM. Acta, 1964, 20, 415

36. BRUSON,
brevet U.S. 2 361 259 [C.A. 1945, 39, 2079]

37. ORGANIC REACTIONS 1949, Vol V, 80

38. AMERICAN CYANAMID Co,
brevet anglais 544 421

39. BACHMAN et LEVINE,
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 599

40. AFER,
Brevet allemand 670 357

41. R. BURGADA,
Ann. Chim. 1966, 1, 15

42. R. BURGADA, G. MARTIN et G. MAVEL
Bull. Soc. chim., 1963, 2154

43. K.A. PETROV, V.P. EVDAKOV, K.A. BILEVICH et Y.S. KOSHREV,
Zh. obshch. Khim., 1962, 32, 1974 [C.A. 1963, 58, 4596]

44. K.A. PETROV, V.P. EVDAKOV, K.A. BILEVICH, V.P. RADCHENKO et E. NIFANTE
Zh. obshch. Khim., 1962, 32, 920 [C.A. 1963, 58, 2392]

45. F. MANN et I. MILLAR,
J. chem. Soc., 1952, 4453

46. B. ARBUSOV, G. VINOKUROVA et I. PERFIUEVA,
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 1959, 127, 1217

47. G.M. VINOKUROVA et Kh.Kh. NAGAEVA,
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1967, 2, 391

48. S. TRIPPET,
Chem. Comm., 1966, 14, 468

49. J.P. LAURENT, G. JUGIE et G. COMMENGES,
J. Inorg. nucl. chem., 1968, 31, 1353

50. R. BURGADA,
Ann. Chim., 1966, 1, 23

51. N.L. SMITH,
J. org. Chem., 1963, 28, 863

52. N.L. SMITH et H.H. SISLER,
J. org. Chem., 1961, 26, 4733

53. N.L. SMITH et H.H. SISLER,
J. org. Chem., 1963, 28, 272

54. H. HELLMANN et O. SHUMACHER
Ann. Chem. Liebigs, 1961, 640, 79

55. D. IMBERY et H. FRIEBOLIN,
Z. Naturforsch , 1968, 236, 759

56. L. HORNER et K. KLÜPFEL,
Ann. Chem. Liebigs, 1955, 591, 69

57. H. HOFFMANN,
Ber., 1961, 94, 1331

58. R. BURGADA,
Ann. Chim., 1966, 1, 16

59. WITTIG et HAAG,
Chem. Ber., 1955, 88, 1654

60. H.J. BESTMANN, O. KRATZER et H. SIMON,
Chem. Ber., 1962, 95, 2750

61. E. KOCHETOV, M. MARKEVITCH et N. ENIKOLOPYAN,
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1968, 180, n° 1 143

62. J.D. Mc CLURE,
J. org. Chem., 1970, 35, 3045

63. T. SAEGUSA, Y. ITO, H. KINOSHITA et S. TOMITA,
Bull. chem. Soc. Jap., 1970, 43, 877

64. T. SAEGUSA, Y. ITO, S. TOMITA et H. KINOSHITA,
J. org. Chem., 1970, 3, 670

64bis MITSUI TOATSU CHEMICAL Co LTD,
brevet japonais 69 03,329

65. MITSUI TOATSU
brevet U.S. 2 478,285

66. A. MISONO, Y. UCHIDA, M. HIDAI,
Bull. chem. Soc. Jap., 1968, 41, 396

67. Organic Reactions, 1949, Vol V, 82, WILEY

68. F. WHITMORE, H. MOSHER, R. ADAMS, R. TAYLOR, E. CHAPIN,
C. WEISEL et W. YANKO,
J. amer. chem. Soc. 1944, 66, 725

69. A.P. TERENTIEV, M.M. BUZLANOVA et S.I. OBTEMPERANSKAYA,
Z. anal. Chem. 1960, 175, 385

70. H.N. RYDON et B.L. TONGE,
J. chem. Soc., 1957, 4682

71. H. NÖTH et H.J. VETTER,
Chem. Ber., 1961, 94, 1505

72. A.B. BURG et P.J. SLOTA,
J. Amer. chem. Soc., 1958, 80, 1107

73. A. MICHAELIS et K. LUXEMBOURG,
Ber., 1895, 28, 2205

74. A. MICHAELIS,
Ber, 1898, 31, 1041

75. H.H. SISLER et N.L. SMITH,
J. org. Chem., 1961, 26, 611

76. H. NÖTH et H.J. VETTER,
Chem. Ber., 1963, 1109

77. N.L. SMITH et H.H. SISLER,
J. org. Chem., 1961, 26, 5145

78. GERRARD,
J. chem. Soc., 1940, 1464

79. FORD, MOORE et WILLIAMS,
J. chem. Soc., 1947, 1465

80. W. J. VULLO,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel., 1966, 5, 346

81. R.K. VALETDINOV, E.V. KUZNETZOV, S.L. KOMISSAROVA,
Zh. obshch. Khim., 1969, 39 (8), 1744

82. Practical organic Chemistry, 1962, 177, LONGMANS

Vu et Approuvé

PARIS, le 3 juillet 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI